

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LOS EFECTOS DE COMPRESIÓN NO HOMOGÉNEA DE LA CAPA POROSA EN PILAS DE COMBUSTIBLE PEM



Autor

Pablo Ángel García Salaberri

Directores

Marcos Vera Coello

Ramón Zaera Polo

Noviembre 2009

Llegado el final de mi carrera, me gustaría agradecer a toda mi familia el apoyo que me han dado durante todo este tiempo. A mis padres por haber estado siempre conmigo en los momentos más complicados y ser siempre un ejemplo a seguir. A mi hermano por haber sido el mejor guía durante toda esta etapa, sin su ayuda todo habría sido mucho más complicado. A Felipe, mi abuela Rafaela, mi tía Maricarmen y mi tío Antonio por estar en todo momento pendientes de mis estudios y formar parte de mi vida.

Así mismo, quiero tener más presente que nunca a los que ya no están, en especial a mi abuela Sagrario. Has sido mucho para mí, gracias. Un recuerdo también para mis abuelos Ángel y Antonio.

Al margen del aspecto familiar, deseo destacar la paciencia y dedicación, que mis tutores de proyecto han tenido conmigo. En particular, me siento muy contento de aceptar la oportunidad, que me ha brindado Marcos para trabajar en nuevos proyectos junto a él. Sin lugar a dudas, tengo mucho que aprender a su lado.

Finalmente, no puedo olvidar a mis amigos y compañeros de carrera. Sin ellos, haber llegado al final para difícil de imaginar.

Resumen

A pesar de la gran cantidad de publicaciones existentes en las que se presentan modelos numéricos para la simulación de pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*), la gran mayoría de los trabajos pasan por alto los efectos de la compresión no homogénea de ensamblaje sobre la capa porosa (GDL, *Gas Diffusion Layer*) o bien emplean importantes simplificaciones, que alejan sus resultados de la realidad. Hasta los últimos años, los autores se han limitado a asumir parámetros geométricos y físicos constantes dentro de la capa porosa e incluso a día de hoy, las publicaciones en las que se examina este fenómeno emplean caracterizaciones muy pobres de sus propiedades mecánicas. En cualquier caso, experimentalmente está probado, que este componente se deforma durante el proceso de ensamblaje de la pila, sufriendo importantes cambios en su morfología y propiedades físicas (espesor, porosidad, etc.), que afectan significativamente a los fenómenos de transporte local (de masa y de carga), a la vida en servicio de la pila y al rendimiento de la misma. Concretamente, las pérdidas por transporte de masa son dominantes a altas densidades de corriente, limitando la potencia máxima capaz de desarrollar la pila. Por todos estos motivos, la correcta modelización del fenómeno es esencial para una predicción detallada de los procesos físico-químicos que acontecen en una pila de combustible, no siendo suficiente con las aproximaciones que hasta el momento se siguen realizando en la mayoría de los casos. Especialmente importante resulta la inclusión de una adecuada caracterización mecánica de la capa porosa, ya que debido a su estructura fibrosa suele presentar propiedades ortótropas no lineales, muy distintas de los comportamientos isótropos lineales que se vienen utilizando extensamente en la literatura.

El objetivo principal de este proyecto es el de presentar un modelo de elementos finitos (FEM, *Finite Element Method*), que recoja fielmente las características de la capa porosa y nos permita predecir correctamente los efectos de la compresión no homogénea de ensamblaje. Para ello, se ha empleado el programa comercial *Abaqus*, ampliamente reconocido como uno de los códigos con mejores prestaciones para la simulación de componentes mecánicos. El esquema de trabajo ha sido el siguiente:

1. Se ha propuesto un modelo capaz de representar adecuadamente el comportamiento estructural de la capa porosa.
2. Se ha validado el modelo con resultados numéricos y experimentales publicados en la literatura abierta.
3. Se ha analizado el efecto de los parámetros geométricos y estructurales más importantes en el proceso de compresión no homogénea de la capa porosa.

Índice general

1	Introducción a las pilas PEM	1
1.1	Aspectos generales de las pilas de combustible	1
1.2	Pilas PEM	5
1.2.1	Estructura	5
1.2.2	Principio de funcionamiento	9
1.2.3	Rendimiento y pérdidas	14
2	Fenomenología de la compresión de ensamblaje	23
3	Objetivos	27
4	Estado del arte	29
4.1	Cálculo de la distribución de porosidades	29
4.2	Propiedades mecánicas de la capa porosa	31
5	Materiales y propiedades mecánicas	32
5.1	Capa porosa	32
5.1.1	Materiales	32
5.1.2	Propiedades mecánicas	40
5.2	Plato bipolar	49
5.2.1	Materiales	49
5.2.2	Propiedades mecánicas	49
6	Modelización	51
6.1	Descripción general	51
6.1.1	Geometría	51
6.1.2	Contacto	53
6.1.3	Carga	54
6.1.4	Condiciones de contorno	56
6.1.5	Materiales	60
6.1.6	Grandes deformaciones	63
6.2	Análisis de sensibilidad con el mallado	64
6.3	Determinación de la distribución de porosidades y difusividades	64
7	Validación del modelo	66
7.1	Validación con datos numéricos: <i>Lai et al.</i> [18]	66
7.2	Validación con datos experimentales: <i>Kandlikar et al.</i> [17]	68

7.3	Validación a través de la inspección visual de resultados numéricos: <i>Zhou et al.</i> [10]	70
8	Análisis de resultados	73
8.1	Comportamiento del modelo de referencia	73
8.1.1	Campos de porosidades	73
8.1.2	Campos de difusividades	75
8.1.3	Distribución de E_y en la capa porosa	75
8.2	Estudio paramétrico	78
8.2.1	Geometría	78
8.2.2	Propiedades mecánicas de la capa porosa	82
8.3	Modelo constitutivo del material de la capa porosa	86
9	Conclusiones y trabajo futuro	88
9.1	Conclusiones	88
9.2	Trabajo futuro	89
A	Subrutina UMAT (TGP-H-060)	90
	Bibliografía	91

Índice de figuras

1.1	Eficiencia de diferentes tecnologías en función de la potencia. Remarcada en rojo la posición de las pilas de combustible. [1]	2
1.2	Emisiones contaminantes en función de la tecnología empleada. [39]	2
1.3	Tabla comparativa de los distintos tipos de pilas de combustible. [9]	4
1.4	Estructura plana simplificada ánodo-membrana-cátodo.	5
1.5	Componentes de una pila PEM. [40]	6
1.6	Sección transversal de una pila PEM. La estructura del plato bipolar está formada por canales (<i>channels</i>) y costillas (<i>ribs</i>). [35]	7
1.7	Disposición de la MEA (<i>membrane electrode assembly</i>), las juntas (<i>gaskets</i>) y los platos de cierre (<i>end plates</i>) en una pila PEM. [12]	8
1.8	Diferencias entre una celda individual y un stack de pilas. [41]	9
1.9	Esquema de funcionamiento de una pila de hidrógeno. [42]	10
1.10	Esquema de funcionamiento de una pila de metanol. [4]	10
1.11	Tipos de geometrías de los canales del plato bipolar.	11
1.12	Dibujo esquemático de la zona electrocatalítica. [1]	12
1.13	Curva de polarización característica de una pila PEM. [9]	15
1.14	Curva de potencia característica de una pila PEM. [2]	15
1.15	Curva de Tafel. [3]	17
1.16	Resistencias internas en una pila PEM.	18
1.17	Esquema de los fenómenos de transporte dentro de la capa porosa. [2]	19
1.18	Formación de gotas de agua en las fibras de la capa porosa. [9]	20
1.19	Imagen ESEM de la zona electro-catalítica con gotas de agua. [9]	20
1.20	Foto instantánea del proceso dinámico de formación de gotas de agua en los canales del plato bipolar. Las gotas de agua se forman en localizaciones preferenciales (a), coalescen a lo largo de las paredes del canal (b), y finalmente lo obstruyen (c). [9]	21
1.21	Esquema de las principales cargas mecánicas actuantes en una pila PEM: compresión de ensamblaje e hinchazón de la membrana. [20]	22
2.1	Distribución de la presión de ensamblaje sobre la capa porosa. [5]	24
2.2	Foto SEM de la capa porosa tras la aplicación de la compresión no homogénea de ensamblaje. [35]	24
2.3	Esquema de los principales efectos producidos por la compresión no homogénea de ensamblaje.	25
2.4	Esquema de las delaminaciones sufridas por la capa porosa bajo el canal. [9]	26

5.1	Estructura de los principales tipos de medio poroso: (a) papel de carbón, y (b) tejido. [9]	33
5.2	Esquema de los procesos de fabricación empleados para la fabricación de la capa porosa. Las dos últimas etapas de la fabricación de <i>carbon-fiber paper</i> son procesos por lotes, las demás son procesos continuos. [15]	34
5.3	Micrografías SEM de (a) papel de carbono fabricado por vía húmeda relleno de carbono, (b) papel de carbono fabricado por vía seca relleno de carbono, y (c) papel de carbono fabricado por vía seca sin relleno de carbono. [15]	38
5.4	Ilustración esquemática de las gotas de agua en un poro de la capa porosa con diferente hidrofobicidad. [9]	39
5.5	Micrografía del GDL con una capa microporosa. [9]	39
5.6	Tabla de los principales materiales comercializados actualmente como capas prosas. [1]	41
5.7	Sección transversal SEM de la estructura de las fibras del papel de carbono con planos de simetría virtuales (macroscópicos). Las fibras están orientadas principalmente en el plano del material, pudiéndose extender planos de simetría perpendiculares a la dirección del espesor (TPD), la dirección máquina (MD) y la dirección transversal a la máquina (CMD). [14]	42
5.8	Variación del espesor de la capa porosa en función de la compresión ejercida para diferentes tipos de materiales. [14]	44
5.9	Curva tensión-deformación del TGP-H-060 obtenida a partir de los datos de <i>Kleemann et al.</i>	45
5.10	Curva tensión-deformación del TGP-H-090 recogida por <i>Kato et al.</i> [16]	46
5.11	Curva tensión-deformación del TGP-H-060 publicada por <i>Mathias et al.</i> [15]	47
5.12	Comparativa de las curvas tensión-deformación disponibles para la modelización del TGP-H-060.	47
5.13	Módulo elástico dentro del plano del material para diferentes tipos de capas porosas. [14]	48
5.14	Módulo de cortadura G_{xy} para diferentes tipos de capas porosas. [14]	49
6.1	Esquema del proceso de simplificaciones geométricas adoptadas para la implementación del modelo. [30]	52
6.2	Geometría del modelo de referencia.	53
6.3	Disposición de la condición de contacto entre el plato bipolar y la capa porosa.	54
6.4	Imagen real del ensamblaje de una pila de combustible. 1-Juntas, 2-MEA, 3-Platos bipolares de grafito, 4-Platos de cierre de acero, y 5-Tornillos. [27]	55
6.5	Esquema de la situación existente tras el ensamblaje de la pila. [10]	55
6.6	Disposición de la carga de ensamblaje en el modelo.	56
6.7	Disposición de las condiciones de contorno en el modelo.	57
6.8	Modelo implementado para la comprobación de la condiciones de simetría en dirección x.	57
6.9	Desplazamientos en x a lo largo de toda la sección transversal de una pila para distintas cargas aplicadas.	58
6.10	Modelo implementado para la comprobación de las condiciones de deformación plana dentro de la pila.	59

6.11	Deformaciones tangenciales (LE13 y LE23) y normal (LE33) a lo largo de la pila para diferentes cargas ejercidas.	60
6.12	Ajuste polinómico a trozos de E_y para el TGP-H-060. Realizado a partir de la derivada numérica de la curva tensión-deformación.	62
6.13	Esquema de la intrusión parcial formada en los canales. [36]	63
6.14	Dependencia del modelo con el paso de integración. Representación de la intrusión en el canal en función del número de incrementos empleados hasta la solución.	63
6.15	Figura superior: Distribución de líneas de porosidad constante con un incremento de 0.01 para distintos tamaños de malla del modelo de referencia. Figura inferior: Evolución de la porosidad en el plano inferior de la capa porosa ($Y = 0$) para distintos tamaños de malla del modelo de referencia. .	64
7.1	Izquierda: Curva tensión-deformación construida con los datos publicados por <i>Lai et al.</i> . Derecha: Ajuste polinómico de E_y . Realizado a partir de la derivada numérica de la curva tensión-deformación.	68
7.2	Comparación de los resultados obtenidos mediante simulación numérica en el PFC y el artículo de <i>Lai et al.</i>	69
7.3	Medidas experimentales de la intrusión obtenidas por <i>Kandlikar et al.</i> empleando distintos métodos de inspección en función de la presión de ensamblaje aplicada. [17]	70
7.4	Comparación de los resultados obtenidos experimentalmente por <i>kandlikar et al.</i> y las simulaciones del PFC.	71
7.5	Campo de porosidades obtenido por <i>Zhou et al.</i> considerando un modelo isótropo para la capa porosa. [10]	72
7.6	Campo de porosidades obtenido en el proyecto considerando un modelo ortótropo para la capa porosa.	72
8.1	Campos de porosidad para distintos estados de carga del caso de referencia.	74
8.2	Campos de la variable adimensional $\frac{D_{i,j}^{eff}}{D_{i,j}}$ para distintos estados de carga del caso de referencia.	76
8.3	Distribución del módulo elástico E_y para distintos estados de carga del caso de referencia.	77
8.4	Campos de porosidad para distintos anchos de costilla del plato bipolar.	79
8.5	Campos de porosidad para distintos radios de acuerdo del plato bipolar.	81
8.6	Evolución de la porosidad en $Y = 190$ (imagen superior) e $Y = 0$ (imagen inferior) para distintos radios de acuerdo del plato bipolar.	82
8.7	Campos de porosidad para distintos espesores de la capa porosa.	83
8.8	Campos de porosidad para distintos valores del módulo de cortadura (G_{xy}) de la capa porosa.	84
8.9	Campos de porosidad para distintos valores del módulo de elasticidad $E_x = E_z$ de la capa porosa.	85
8.10	Comparación de los campos de porosidades obtenidos con nuestro modelo ortótropo y con modelos isótropos empleados en la literatura.	87

Capítulo 1

Introducción a las pilas PEM

1.1 Aspectos generales de las pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos, que convierten directamente la energía química de los reactantes en energía eléctrica y, por tanto, no están sujetas a limitaciones del ciclo de Carnot, como sucede con los motores térmicos. Esta característica, permite alcanzar una gran eficiencia en comparación con los sistemas convencionales, tal y como se puede observar en la fig. 1.1. Otro aspecto favorable de las pilas es su muy bajo impacto ambiental, ya que generan electricidad sin quemar combustible. En comparación con las fuentes fósiles tradicionales, las pilas que utilizan hidrocarburos o alcoholes como combustible poseen unas emisiones de CO_2 mucho más bajas y las de NO_x , SO_x , HCs y partículas son prácticamente nulas. Aún más limpias resultan aquellas pilas que emplean hidrógeno, ya que la generación de cualquier especie contaminante es virtualmente cero. La fig. 1.2 muestra claramente la gran reducción de emisiones, que se consigue con el uso de las pilas de combustible. Además, dado que hay pocas partes mecánicas en movimiento y vibraciones, el ruido durante el funcionamiento es menor. Todas estas características convierten a las pilas en fuentes de energía muy versátiles, con un gran interés para aplicaciones terrestres y espaciales. Cabe destacar su utilización para automóviles, trenes, plantas estacionarias de producción de energía eléctrica, aviones, submarinos y cohetes espaciales.

La baja dependencia del petróleo es también una fuerte motivación para el desarrollo de las pilas en todo el mundo. El combustible de las pilas, como por ejemplo el hidrógeno, se puede producir de numerosas formas, tales como el reformado con vapor del gas natural, la electrólisis ó como subproducto del refinamiento del petróleo y las producciones químicas. Además, se espera que la producción de hidrógeno permita mejorar la economía de las tecnologías convencionales, utilizando las pérdidas de calor de las centrales de generación eléctrica, como por ejemplo las nucleares. También se han estudiado un gran número de procedimientos para la producción de hidrógeno respetuosos con el medio ambiente. Los ejemplos son muy diversos e incluyen la división biológica, fotoelectroquímica y solar del agua, el reformado de la biomasa y los residuos y la electrólisis renovable. Sin embargo, se prevé que los combustibles fósiles se continúen usando para producir hidrógeno a medio plazo, y solamente se comenzarán a producir grandes cantidades de hidrógeno a través de medios totalmente limpios en el largo.

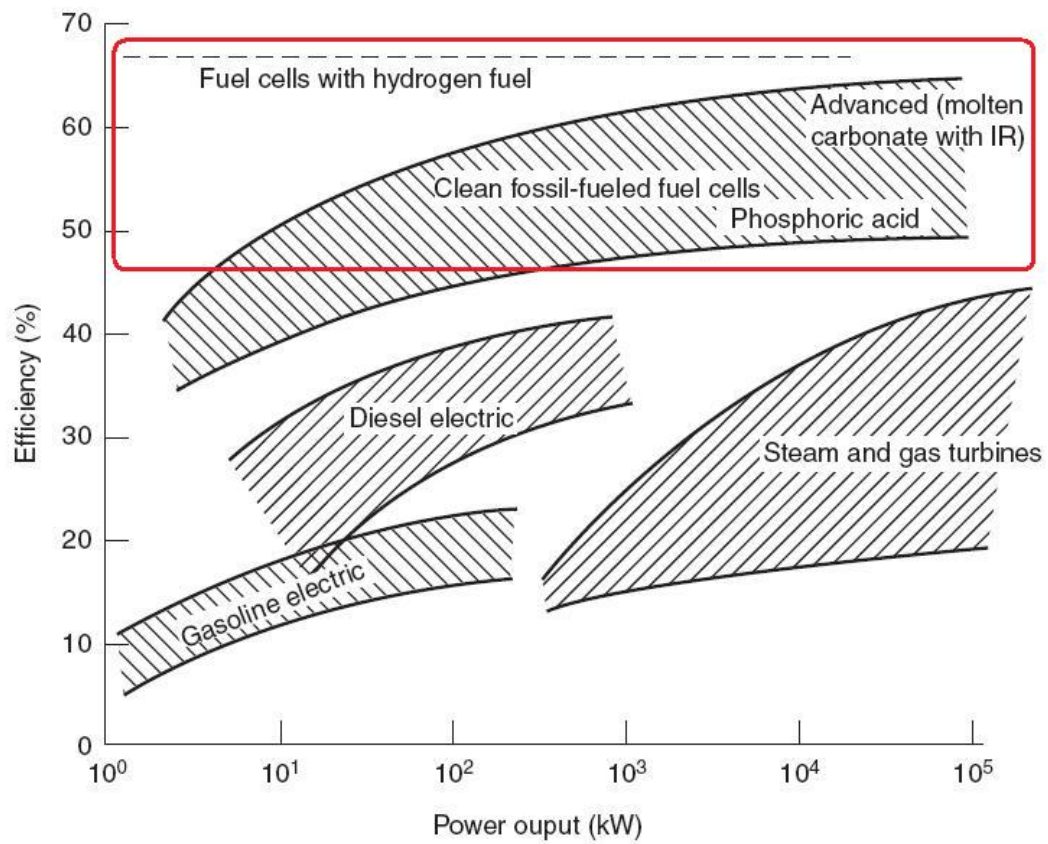


Figura 1.1: Eficiencia de diferentes tecnologías en función de la potencia. Remarcada en rojo la posición de las pilas de combustible. [1]

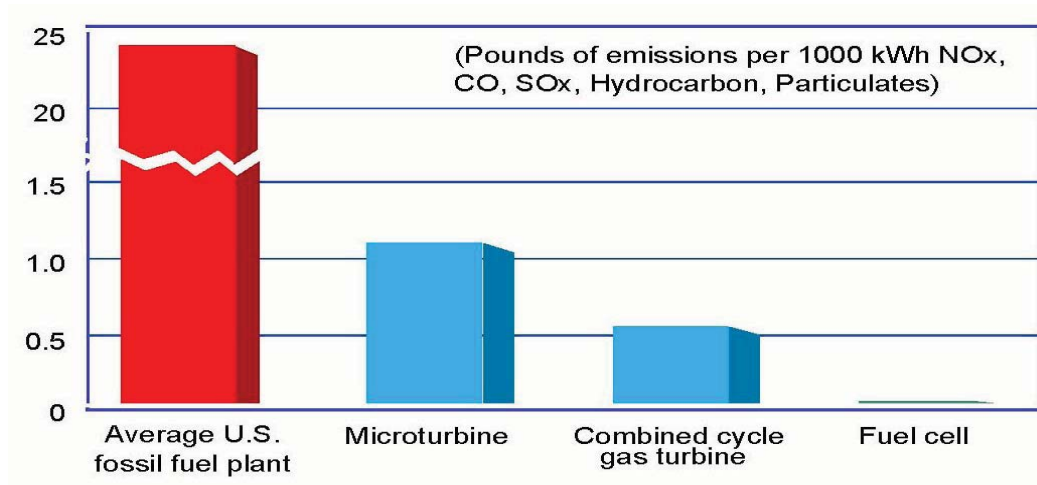


Figura 1.2: Emisiones contaminantes en función de la tecnología empleada. [39]

Durante los pasados 20 años, el enfoque en términos de investigación y desarrollo de las pilas de combustible ha cambiado drásticamente. Debido al aumento del precio del petróleo en los años 70, se prestó más atención a las grandes plantas generadoras de pilas de carbonato fundido (MCFC) y ácido fosfórico (PAFC). En los 90, el transporte, particularmente los automóviles, ganaron más atención, destacando el desarrollo de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Desde el 2000, se ha producido un interés creciente en la producción de energía a pequeña y mediana escala, usando SOFCs y PEMFCs. Además, el desarrollo de las pilas de metanol directo (DMFCs), que son una variación de la tecnología de las PEMFCs, se ha acelerado recientemente.

En la actualidad, existen más de seis tipos de pilas de combustible, que se clasifican en función del tipo de electrolito, los requerimientos del sistema y la temperatura de funcionamiento. Las principales diferencias entre los distintos tipos de pilas se recogen en la fig. 1.3. La necesidad de metales nobles para el catalizador y las técnicas de acondicionamiento del combustible varían dependiendo de la clase de pila. Generalmente, las pilas de combustible que operan a relativamente baja temperatura requieren un catalizador basado en platino, que aumenta el coste y la complejidad del sistema. Por otro lado, el funcionamiento a altas temperaturas permite una elevada velocidad de reacción sin necesidad de catalizadores caros, y gases como el gas natural pueden ser reformados en el interior del sistema. A pesar de ello, la operación a elevada temperatura limita la elección de materiales y los emplazamientos posibles, al mismo tiempo que aumenta la degradación de los componentes y dificulta los procesos de fabricación.

La fig. 1.3 también incluye las posibles aplicaciones de los distintos tipos de pilas. En función de la potencia y temperatura de operación de cada una, sus utilidades varían. Así, las aplicaciones a pequeña escala, como los vehículos y los dispositivos portátiles, son atractivas para las PEMFCs, las DMFCs, las PAFCs y las AFCs, mientras que las grandes aplicaciones y las plantas de cogeneración normalmente emplean MCFCs y SOFCs. En cualquier caso, hay que destacar, que todos los tipos de pilas de combustible pueden ser empleados para aplicaciones estacionarias.

Las PEMFCs operan en un rango de temperaturas relativamente bajo entre el punto de congelación y ebullición del agua, lo que permite su rápido encendido y apagado. Además, poseen menor volumen y peso que las otras clases de pilas y el electrolito es de material sólido, lo que convierte a esta tecnología en la idónea para los automóviles y las aplicaciones portátiles. Esta es la razón por la que la mayoría de las compañías de automóviles y componentes electrónicos están compitiendo en el desarrollo de las PEMFCs y aproximadamente el noventa por ciento de los proyectos de investigación y desarrollo de pilas de combustible se centran en ellas.

Aunque las PEMFCs son el tipo de pila con mayor desarrollo en la industria, su implementación se ha encontrado con verdaderas dificultades técnicas. Los mayores obstáculos se deben al elevado coste inicial de fabricación y del combustible. Además, la carencia de infraestructuras para suministrar este último, y la falta de familiaridad de la industria y el público general con las pilas de combustible son complicadas tareas por cubrir. Desde el punto de vista ingenieril, existen diversos aspectos que provocan una insuficiente duración

	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	SOFC	MCFC
Electrolyte Type	Proton Exchange Membrane	Proton Exchange Membrane	Potassium Hydroxide	Liquid Phosphoric Acid	Solid Zirconium Oxide	Liquid Molten Carbonate
Catalyst	Platinum	Platinum/Ruthenium	Platinum/Palladium	Platinum	(Perovskites)	(Nickel)
Operating temperature	Room temp. to 100 °C	Room temp. to 90 °C	Room temp. to 150 °C	150-200 °C	650-1000°C	600-700 °C
Electric efficiency (LHV)	25-60%	>50%	50-60%	32-45%	35-55%	45-55%
Typical system output	<1kW-250kW	1W-100W	10kW-100kW	50kW-1MW	5kW-3MW	<1kW-1MW
Applications						
Passenger vehicle	√	√	√		(√)	
Cogeneration	√		√	√	√	√
Potable power	√	√	√			
Utility power			√	√	√	√
Distribute power	√		√	√	√	√
Heavy duty vehicles	√	√	√	√	√	
Specialty power	√	√	√			

Figura 1.3: Tabla comparativa de los distintos tipos de pilas de combustible. [9]

y estabilidad de las pilas. Entre sus principales problemas, hay que destacar la oxidación del catalizador en el cátodo, la migración y aglomeración del mismo, la corrosión del soporte de carbón, la degradación de la membrana y los problemas con el transporte de las especies. Además, las condiciones de funcionamiento reales, como por ejemplo los numerosos encendidos y apagados, y las impurezas del combustible y el aire pueden causar una bajada inesperada del rendimiento tras un largo periodo de servicio. Por tanto, el entendimiento minucioso de los fenómenos que acontecen en la pila, tanto a través de la experimentación como de la simulación, es necesario.

1.2 Pilas PEM

Tras lo expuesto en la sección anterior es fácil de comprender la gran importancia que tienen actualmente las pilas PEM. Por ello, este proyecto se centrará en el estudio de uno de los fenómenos más importantes que afectan al rendimiento de las mismas. A lo largo de la presente sección, con el propósito de comprender los principales aspectos de esta tecnología, examinaremos sus características más relevantes. Las tres temáticas que se abordarán durante la exposición serán la estructura, el funcionamiento y, finalmente, algunas consideraciones sobre el rendimiento y las pérdidas.

1.2.1 Estructura

Las pilas de combustible producen corriente de forma electroquímica convirtiendo el combustible en un flujo de electrones, por lo que se debe producir una transmisión de energía desde el primero al segundo. Esta transferencia tiene lugar en las superficies de reacción, dependiendo la potencia de salida del tamaño del área disponible para el traspaso de energía. Con el objetivo de alcanzar grandes superficies de reacción, que maximicen la relación superficie-volumen, las pilas se fabrican en finas estructuras planares como la mostrada en la fig. 1.4. Uno de los lados, el ánodo, es alimentado con combustible, mientras que el otro, el cátodo, es provisto de oxidante. Además, una fina membrana separa espacialmente el ánodo del cátodo, y garantiza que las reacciones de oxidación y reducción sucedan con independencia.

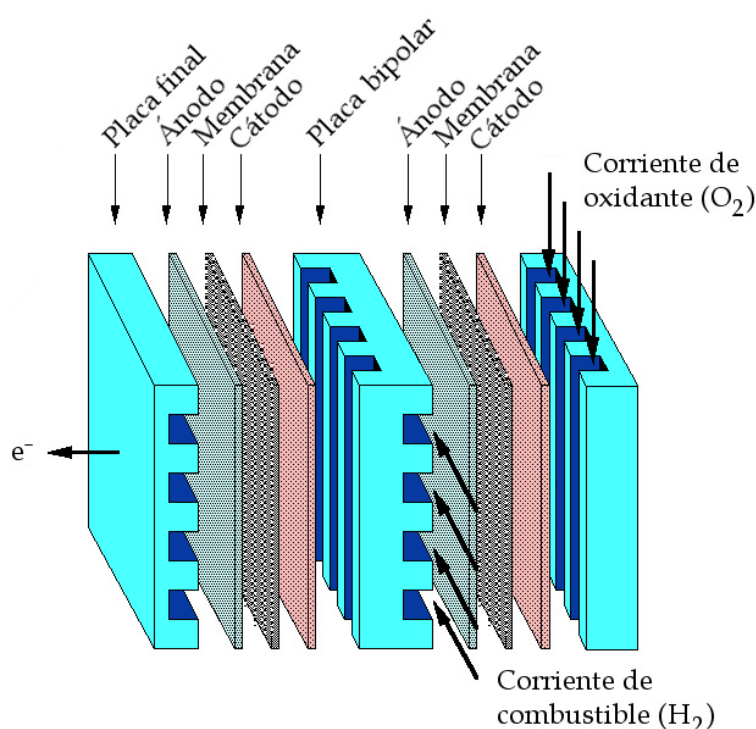


Figura 1.4: Estructura plana simplificada ánodo-membrana-cátodo.

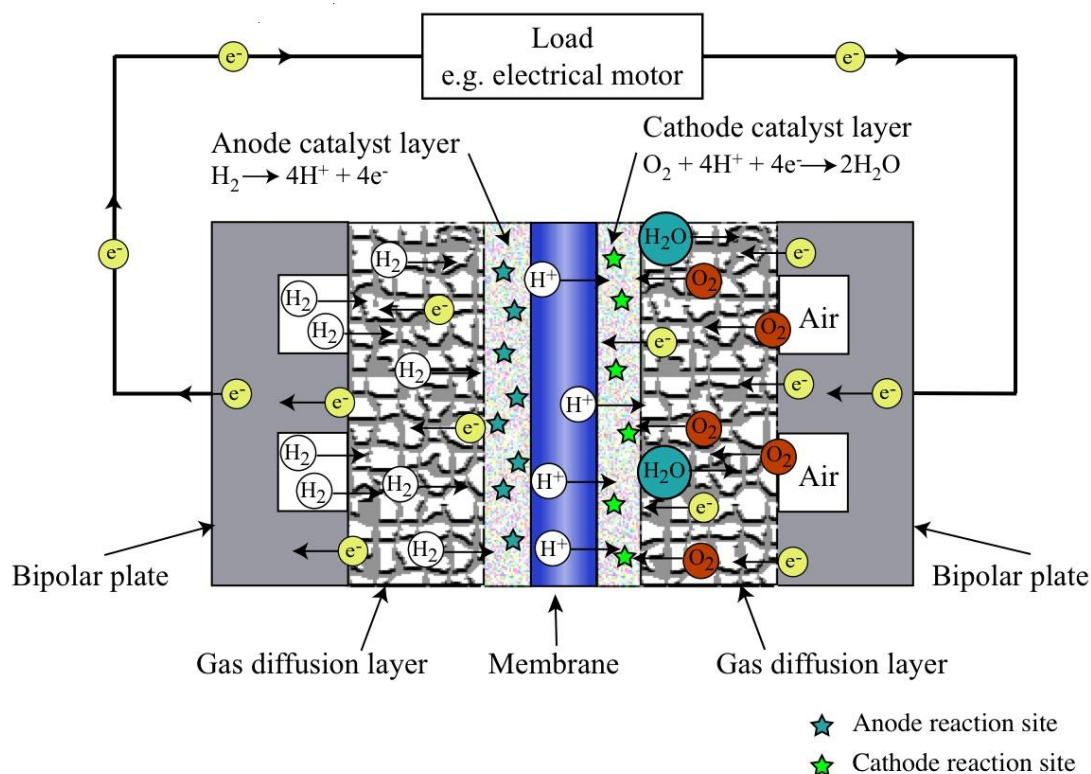


Figura 1.5: Componentes de una pila PEM. [40]

Sin embargo, esta visión simplificada de las pilas *PEM* no nos permite observar todos los componentes que realmente hay dentro de las mismas. Por ello, en la fig. 1.5 se muestran de forma más detallada los distintos elementos que verdaderamente constituyen estas pilas. Además de la membrana (*membrane*), que como vimos anteriormente está situada en el centro, ahora se pueden apreciar, dispuestas simétricamente y a ambos lados de la misma, una zona electro-catalítica ó CL (*catalyst layer*), una capa porosa o GDL (*gas diffusion layer*) y un plato bipolar (*bipolar plate*). Las principales funciones de cada uno de estos componentes son las siguientes:

- **Membrana.** Es el electrolito de la pila. Se trata de una membrana conductora de protones y su principal función es permitir el transporte de las especies catiónicas (H^+). Además, debe representar una barrera eficaz para el mezclado de los reactivos¹ y ser química y mecánicamente estable bajo las condiciones de funcionamiento de la pila.
- **Capas electro-catalíticas.** Es donde tienen lugar las reacciones electroquímicas catalizadas con platino. En el cátodo se produce la reducción del oxígeno, mientras que en el ánodo se realiza la oxidación del combustible.
- **Capas porosas.** El GDL realiza un amplio rango de funciones. Las más importantes son las siguientes:

¹ H_2 y O_2 en las pilas de hidrógeno, y CH_3OH y O_2 en las de metanol.

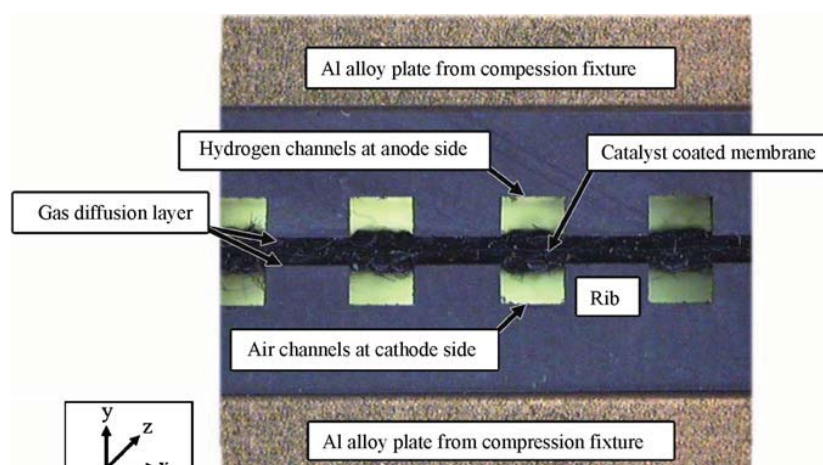


Figura 1.6: Sección transversal de una pila PEM. La estructura del plato bipolar está formada por canales (*channels*) y costillas (*ribs*). [35]

1. Permite el transporte de los reactantes desde el canal a la zona del catalizador, y de los productos¹ desde el CL al canal.
 2. Conduce los electrones entre la zona del catalizador y el plato bipolar, y el calor que se genera en la reacción electroquímica al plato bipolar.
 3. Proporciona soporte mecánico al CL y la membrana.
- **Platos bipolares.** El plato bipolar es uno de los componentes más caros de la pila de combustible y representa más del 80 por ciento de su peso total. A través de los canales (*flow channels*) se encarga del suministro del combustible y el oxidante a las capas porosas, así como de la retirada de los productos de la pila. Además, son los colectores del flujo de electrones. Como consecuencia de la mecanización de los canales, en éste se alternan continuamente zonas entrantes (canales) y salientes, que reciben el nombre de costillas (*ribs*). En la fig. 1.6 se muestra la sección transversal de una pila, donde se pueden distinguir claramente estas dos zonas.

Cada una de las capa porosa y su zona electro-catalítica adyacente forman los dos electrodo de la pila, quedando la membrana rodeada del ánodo, donde se introduce el combustible, y el cátodo, donde lo hace el oxígeno. Así mismo, a la combinación de la membrana y los dos electrodos se la conoce habitualmente como el conjunto de ensamblaje electrodo-membrana o MEA (*membrane electrode assembly*), ya que todos estos componentes se unen durante el proceso de fabricación, antes de montarlos en la pila, mediante un proceso de termoprensado. En la fig. 1.7 se puede ver la disposición y composición de la MEA dentro del conjunto.

¹ H_2O en el caso de las pilas de hidrógeno, y H_2O y CO_2 en las de metanol.

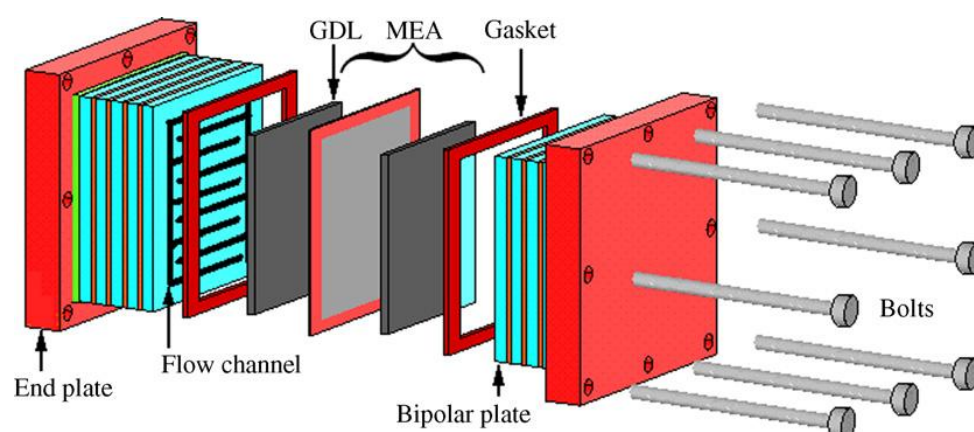


Figura 1.7: Disposición de la MEA (*membrane electrode assembly*), las juntas (*gaskets*) y los platos de cierre (*end plates*) en una pila PEM. [12]

Aunque los componentes anteriormente citados son los más importantes, en una pila PEM hay también otros elementos adicionales. Por ejemplo, existe una junta (*gasket*) rodeando a la MEA para prevenir a la capa porosa de una deformación excesiva, y unos platos de cierre (*end plates*) al final de la pila sobre los que se ejerce la presión de ensamblaje con unos tornillos (ver fig. 1.7). Así mismo, a nivel de sistema encontramos una variedad enorme de componentes auxiliares, como controladores de temperatura, reguladores de caudal, humidificadores² y sistemas de purificación de gas o compresores, que garantizan un correcto funcionamiento del conjunto.

En las aplicaciones reales no se utiliza solamente una celda aislada sino que generalmente una pila está constituida por una combinación modular de celdas conectadas en serie, constituyéndose un stack. Los propios platos bipolares son los encargados de proporcionar la separación entre las distintas celdas y formar las conexiones eléctricas en serie a lo largo de las mismas. Empleando stacks se consigue alcanzar el voltaje y la potencia necesarias en las aplicaciones convencionales, ya que con una sola celda no es suficiente³. En la fig. 1.8 podemos apreciar claramente la diferencia existente entre una disposición monocelda y un stack de pilas.

²Para que la conducción de protones a través de la membrana se realice adecuadamente es necesario que ésta se encuentre correctamente hidratada.

³El voltaje típico de una sola celda no llega a ser superior a 1,23 V.

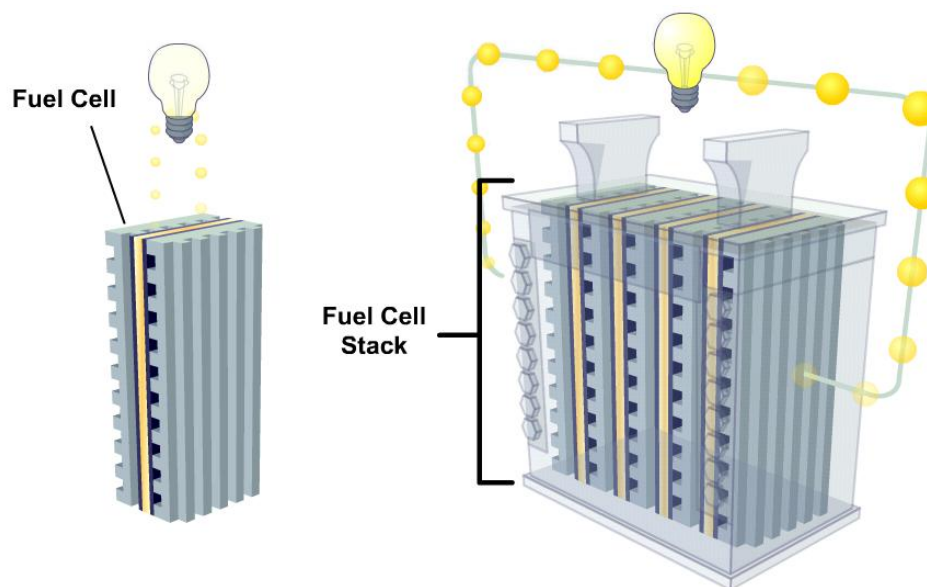


Figura 1.8: Diferencias entre una celda individual y un stack de pilas. [41]

1.2.2 Principio de funcionamiento

En la fig. 1.9 y la fig. 1.10 se muestra el esquema de funcionamiento de una pila de hidrógeno y metanol respectivamente. La base de operación es análoga para ambos tipos, ya que la única diferencia se encuentra en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. A continuación, usando estos esquemas como referencia, se describen los principales pasos que acontecen en una pila para producir energía eléctrica.

1. Transporte de los reactantes a la pila

Las pilas deben ser continuamente alimentadas con combustible y oxidante para generar electricidad. Esta cuestión aparentemente simple puede ser bastante complicada. Cuando una pila está funcionando a elevada corriente, la demanda de reactantes es voraz y si éstos no se suministran a la pila suficientemente rápido, la misma deja de funcionar correctamente. La entrada eficiente de reactantes se ha logrado con el uso de platos bipolares en combinación con electrodos de estructura porosa. Los platos bipolares contienen muchos canales pequeños para transportar el flujo de gas y distribuirlo sobre la superficie de la pila. Hoy en día, existen numerosos diseños de los canales con formas y tamaños diferentes (ver fig. 1.11), siendo su elección un parámetro importante en el rendimiento final de la pila.

El entendimiento de la influencia de la geometría del plato bipolar y el medio poroso en el rendimiento requiere el conocimiento de fenómenos de transporte de masa, difusión y fluidomecánica. Además, las consideraciones sobre el material empleado son igualmente importantes, ya que los componentes deben reunir exigentes propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, y corrosivas.

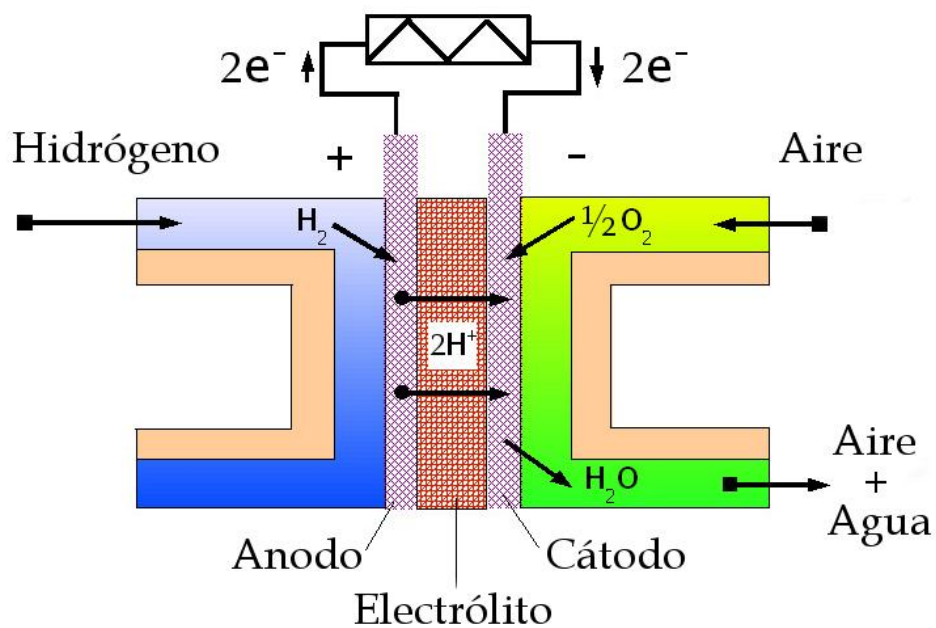


Figura 1.9: Esquema de funcionamiento de una pila de hidrógeno. [42]

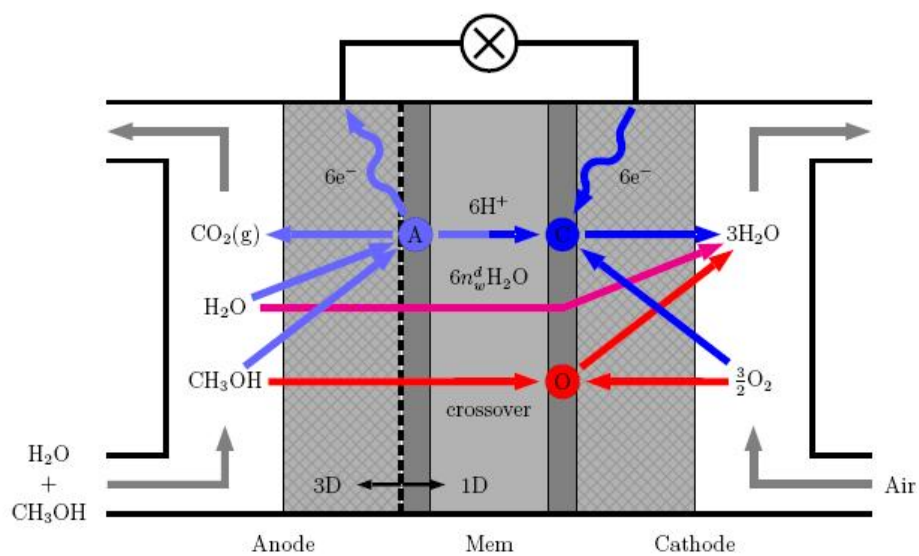


Figura 1.10: Esquema de funcionamiento de una pila de metanol. [4]

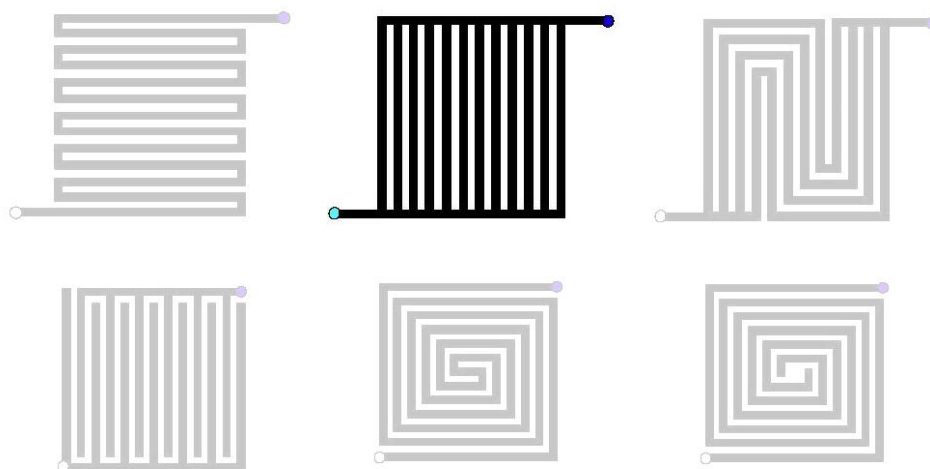


Figura 1.11: Tipos de geometrías de los canales del plato bipolar.

2. Reacción electroquímica

Una vez los reactantes han accedido a la zona de reacción, se deben llevar a cabo las reacciones electroquímicas. En el ánodo tiene lugar la oxidación (pérdida de electrones) del combustible, mientras que en el cátodo se produce la reducción (ganancia de electrones) del oxígeno. A continuación se muestran las reacciones anódicas, catódicas y globales que suceden tanto en una pila de hidrógeno (H_2) como en una de metanol (CH_3OH):

Pila de hidrógeno

(Oxidación en el ánodo)



(Reducción en el cátodo)



(Reacción global)



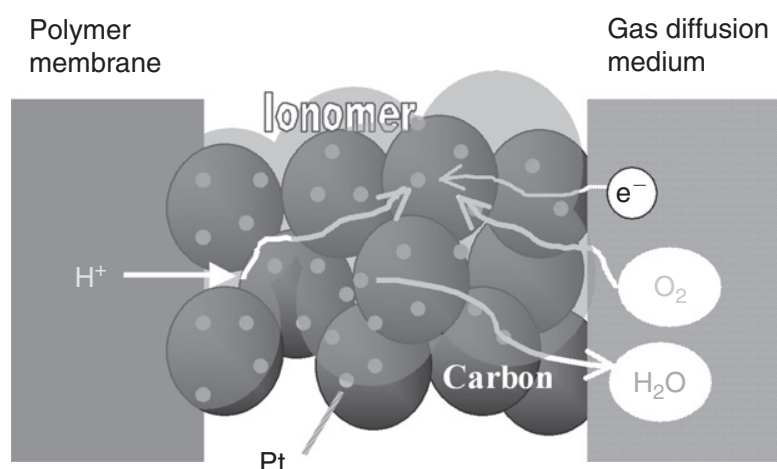
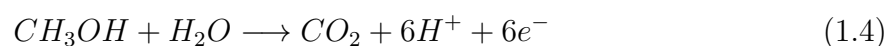


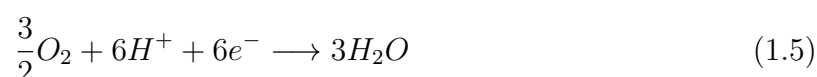
Figura 1.12: Dibujo esquemático de la zona electrocatalítica. [1]

Pila de metanol

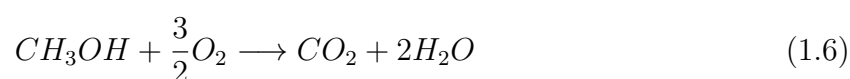
(Oxidación en el ánodo)



(Reducción en el cátodo)



(Reacción global)



La corriente generada por una pila está directamente relacionada con la velocidad de las reacciones electroquímicas. Reacciones rápidas resultan en una elevada intensidad de salida, mientras que reacciones lentas provocan baja corriente. Obviamente, se desea una intensidad alta. Por ello, normalmente se emplea un catalizador, platino o aleaciones del mismo⁴, para incrementar la velocidad y eficiencia de las reacciones. Cabe destacar que debido a la lenta reducción del oxígeno, típicamente se necesita más *Pt* en el CL del cátodo que en el del ánodo, donde se produce una rápida oxidación del combustible.

⁴El precio del platino supone uno de los mayores costes en las pilas PEM.

Dado que hay tres tipos de especies (gases, electrones y cationes), que participan en las reacciones electroquímicas, éstas solamente tienen lugar en aquellas zonas donde los tres elementos tienen acceso. Para conseguir este propósito, la zona de reacción (ver fig. 1.12) consta de una estructura porosa⁵ de carbono impregnada con catalizador, adherida al material que constituye la membrana (ionómero). De este modo, el carbono se encarga del transporte de los electrones y los gases, mientras que el ionómero se encarga del de los protones.

El diseño de la zona electro-catalítica es una labor muy compleja y delicada, que requiere el trabajo de expertos en fenómenos de electro-catálisis, ya que de su correcto funcionamiento depende el de toda la pila. Entre algunas de las consideraciones que se deben tener en cuenta a la hora de fabricar el CL cabe citar las siguientes:

- *Tamaño de las partículas de platino.* Las partículas deben ser suficientemente pequeñas (generalmente de 4 nm o menos) para que las superficies de contacto sean mayores y suficientemente dispersas dentro de la superficie del soporte de carbono.
- *Contenido de ionómero y características del solvente usado para dispersar el catalizador y el ionómero.* Estos aspectos deben determinarse minuciosamente, pues son parámetros importantes para optimizar la morfología y la microestructura del CL.
- *Elección del soporte de carbono.* El rendimiento de la pila es muy sensible al soporte que se escoja, ya que la zona activa de reacción depende directamente del mismo.

Además, actualmente existen numerosas áreas referentes al CL que están siendo sometidas a una profunda investigación con el objetivo de reducir el coste y aumentar la durabilidad de las pilas PEM, tales como la degradación del catalizador y el desarrollo de catalizadores distintos al platino.

3. Conducción de iones a través de la membrana y de electrones a través del circuito externo

Dado que las reacciones electroquímicas que acontecen en el paso anterior producen y consumen tanto protones como electrones, aquellos que se han producido en un electrodo han de consumirse en el otro para mantener el balance de cargas. Por tanto, los electrones y los protones deben transportarse entre los lugares donde se generan y se consumen. Para los electrones este proceso es relativamente sencillo, ya que éstos se transportan a través de un conductor eléctrico de un electrodo al otro. De este modo, al existir un flujo de electrones que circula por un medio conductor se genera una corriente capaz de alimentar cualquier dispositivo eléctrico. Sin embargo, el transporte de los protones es más complicado, pues son más grandes y pesados que los electrones. Para conseguir este cometido, se dispone la membrana de intercambio iónico entre el ánodo y el cátodo. En comparación con el transporte de electrones, este proceso es bastante menos eficiente, por lo que el transporte iónico puede provocar significantes pérdidas, reduciendo el rendimiento de la pila. Para contrarrestar este efecto, la membrana se fabrica lo más fina posible, minimizándose la distancia efectiva de transporte.

⁵El CL se fabrica con estructura porosa con el objetivo de aumentar el área de las zonas de reacción donde confluyen las tres fases.

4. Retirada de los productos de la pila

Además de electricidad, todas las pilas de combustible producen más o menos productos. En el caso de las pilas de hidrógeno solamente se genera una especie, H_2O , sin embargo en las de metanol, además de la anterior también se produce CO_2 . Si estos compuestos no se evacúan de la pila, sus concentraciones van aumentando a lo largo del tiempo, estrangulando la pila e impidiendo que el combustible y el oxidante puedan reaccionar. Afortunadamente, el mismo proceso de entrada de los reactantes permite la salida de los productos de la pila. Consideraciones análogas sobre el transporte masivo, difusión y fluidomecánica, que son relevantes para optimizar el flujo de los reactantes, son aplicables a la eliminación de los productos.

Hay que destacar que a menudo la evacuación de los productos no es un problema importante y frecuentemente se pasa por alto, sin embargo en el caso de las pilas PEM los fenómenos de inundación (*flooding*) causados por los productos sí pueden ser una cuestión relevante.

1.2.3 Rendimiento y pérdidas

El rendimiento de una pila de combustible se puede resumir con su correspondiente gráfica tensión eléctrica(V)-intensidad(I) característica. Esta gráfica, llamada curva de polarización, muestra la tensión de la pila para una determinada corriente de salida. Un ejemplo de una curva típica V-I se muestra en la fig. 1.13. Hay que destacar que la corriente se suele normalizar con el área de la pila, obteniéndose una corriente en amperios por centímetro cuadrado. Esto se hace así para poder comparar pilas de diferentes tamaños, ya que normalmente una pila grande produce más electricidad que una pequeña.

En una pila ideal, teóricamente, se podría producir cualquier cantidad de corriente (suministrándole el combustible necesario), a la vez que se mantiene constante el voltaje que se predice termodinámicamente. Sin embargo, el voltaje de una pila real es menor que el ideal obtenido por la termodinámica. Además, a medida que se aumenta la corriente disminuye la tensión de la pila, limitándose la potencia total que se puede conseguir. La potencia (P) desarrollada por una pila de combustible se obtiene como el producto de la potencia y la corriente:

$$P = IV \quad (1.7)$$

La curva de densidad de potencia de una pila, que representa esta magnitud como función de la densidad de corriente, se puede construir a partir de la información de la curva I-V. En concreto, esta curva se obtiene multiplicando el voltaje para cada punto de la curva I-V por la densidad de corriente correspondiente. Su aspecto resultante junto con el rango óptimo de funcionamiento se puede ver en la fig. 1.14.

La corriente suministrada por una pila es directamente proporcional a la cantidad de combustible consumido (cada mol de combustible produce n moles de electrones). De este modo, a medida que el voltaje de la pila disminuye, la potencia eléctrica producida por unidad de combustible también decrece. En este sentido, la tensión se puede ver como una

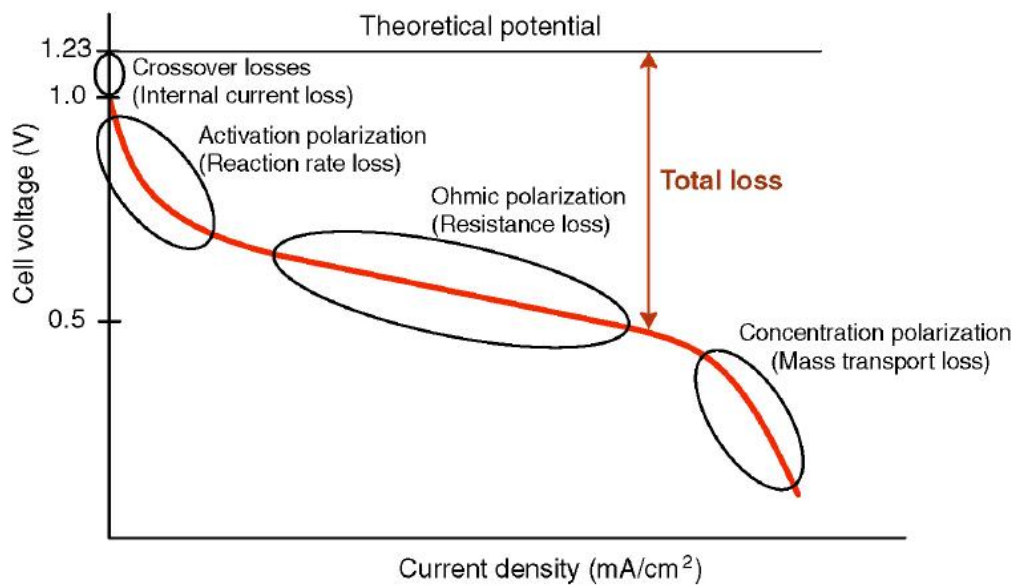


Figura 1.13: Curva de polarización característica de una pila PEM. [9]

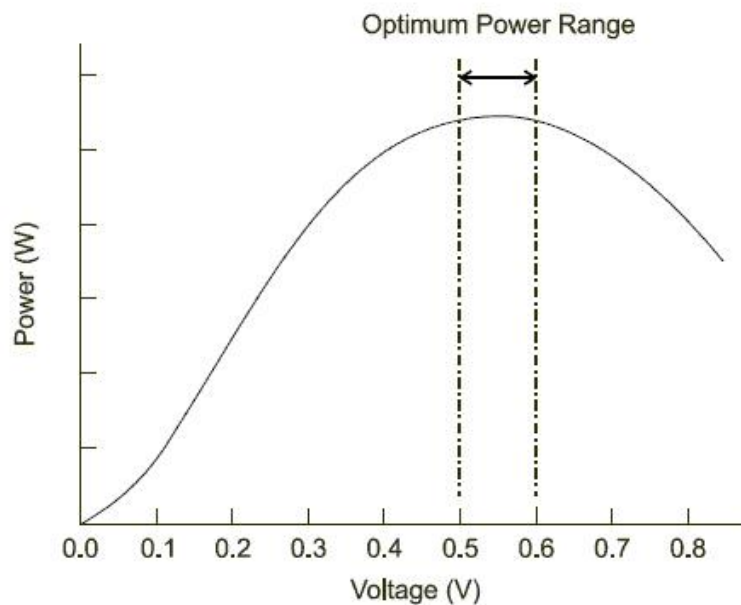


Figura 1.14: Curva de potencia característica de una pila PEM. [2]

medida de la eficiencia de la pila. Mantener un voltaje alto, incluso a corrientes elevadas, es crítico para un funcionamiento adecuado de la tecnología.

Desafortunadamente, es difícil mantener un voltaje elevado bajo determinadas cargas de corriente. La tensión de una pila real es menor que la predicha termodinámicamente debido a pérdidas por irreversibilidades, aumentando éstas a medida que lo hace la corriente. Existen distintos tipos de pérdidas en una pila de combustible, que otorgan a ésta su forma característica, tal y como se puede apreciar en la fig. 1.13. Las pérdidas que ocurren en la pila son fundamentalmente cuatro:

1. Pérdidas de cruce (*Crossover losses*)

A pesar de que la membrana es impermeable a los gases reactantes, siempre hay pequeñas cantidades de éstos se difunden a través ésta. Este cruce del combustible es lo que se conoce como corrientes internas, ya que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones. Como consecuencia de estas pérdidas de corriente, el voltaje a circuito abierto es sustancialmente menor que el teórico, siendo normalmente la bajada menor a 1 Voltio.

2. Pérdidas por activación (*Reaction rate losses*)

Las pérdidas por activación son dominantes a bajas corrientes eléctricas y se deben a una lenta cinética de reacción en el electrodo. Al igual que sucede en las reacciones químicas convencionales, en las electroquímicas existe una energía de activación que debe ser superada por las especies reactantes. En realidad, estas pérdidas son el resultado de complejas reacciones electroquímicas elementales, cada una de las cuales posee su propia velocidad y energía de activación. Habitualmente, los parámetros de velocidad y la energía de activación de una o más reacciones elementales limitantes controlan la caída de voltaje causada por las pérdidas de activación en un electrodo concreto bajo condiciones específicas. Sin embargo, en el caso de las reacciones electroquímicas con $V_{act} \geq 50 - 100mV$, es posible aproximar la bajada del voltaje de la curva de polarización con una ecuación semi-empírica, llamada ecuación de Tafel (ver fig. 1.15).

Aunque la principal causa de las pérdidas es la descrita anteriormente, también existen otros fenómenos que afectan a las pérdidas por activación. Tanto los procesos que involucran absorción de reactantes, transferencia de electrones y desorción de productos, así como la naturaleza de la superficie del electrodo pueden contribuir significativamente.

3. Pérdidas óhmicas (*Resistance losses*)

Las pérdidas óhmicas ocurren debido a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo y su efecto es importante en un rango relativamente amplio, que va desde las corrientes bajas a las altas. Dado que tanto el electrolito como los electrodos obedecen a la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas se pueden expresar con la ecuación:

$$V_{ohm} = IR \quad (1.8)$$

donde I es la corriente, y R es la resistencia total de la pila, incluyendo las resistencias

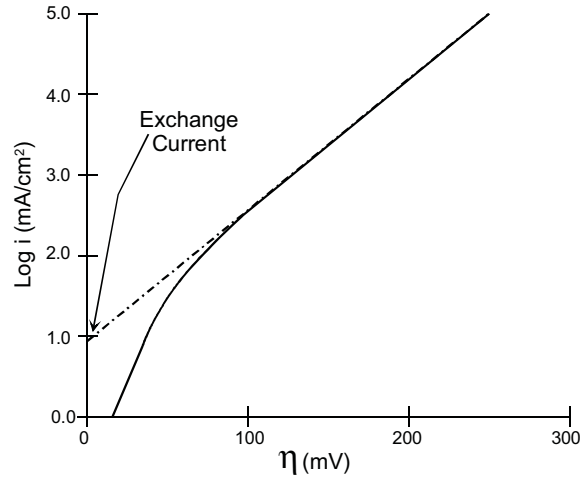


Figura 1.15: Curva de Tafel. [3]

eléctricas, iónicas y de contacto:

$$R = R_{elect} + R_{ion} + R_{contac} \quad (1.9)$$

En la fig. 1.16 podemos ver un esquema de las distintas resistencias que aparecen en la pila. Como se puede observar, existen resistencias de contacto entre todos los componentes, siendo la resistencia entre el CL y la membrana la más importante de ellas. Así mismo, existen resistencias eléctricas dentro de todos los elementos y una resistencia iónica inherente a la membrana, que generalmente es el término dominante. Por tanto, para conseguir reducir al máximo las pérdidas óhmicas resulta importante tratar de optimizar el contacto entre el CL y la membrana y mejorar la conductividad iónica de ésta última.

Actualmente una buena parte de la investigación sobre pilas de combustible está dedicada a estas pérdidas, tratando de buscar diseños que permitan una reducción eficaz de las mismas. Fundamentalmente, los parámetros de diseño que se estudian son la geometría de la pila, los materiales empleados, y la temperatura de funcionamiento.

4. Pérdidas por transporte (*Mass transport losses*)

A medida que los reactantes se consumen en las zonas electro-catalíticas por las reacciones electroquímicas, se producen gradientes de concentración y aparecen las pérdidas por transporte. Estas pérdidas fundamentalmente afectan a elevadas densidades de corriente, cuando los reactantes se consumen (y los productos se generan) muy rápidamente. El efecto sobre la curva de polarización es muy severo, produciéndose una caída empicada de la misma, que delimita la corriente máxima que se puede alcanzar con la pila.

En la fig. 1.17 podemos ver un esquema de los fenómenos de transporte que tienen lugar en los electrodos de una pila. Como se puede observar, la reacción electroquímica en uno de los lados y el flujo convectivo de los canales en el otro generan un gradiente de concentraciones, estableciéndose transporte difusivo a lo largo de la capa porosa. Además,

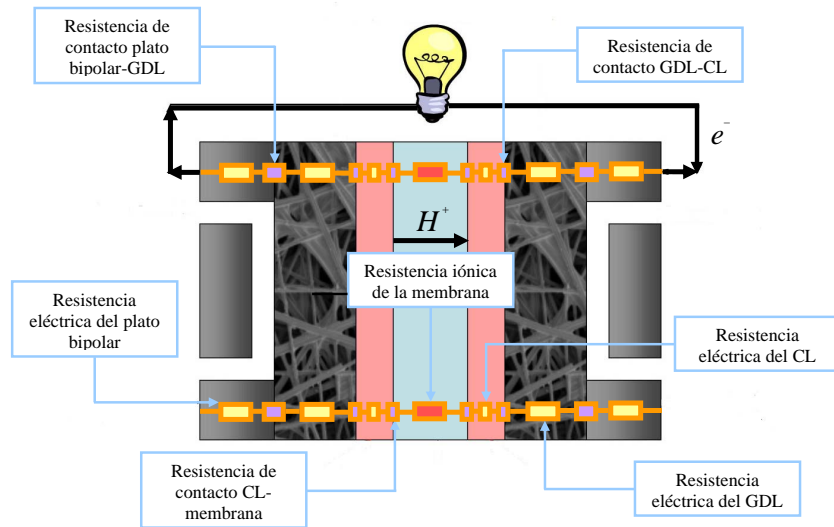


Figura 1.16: Resistencias internas en una pila PEM.

la reacción provoca una disminución de reactantes (y una acumulación de productos) en el CL. En otras palabras, $c_R^* < c_R^0$ y $c_P^* > c_P^0$, donde c_R^* , c_P^* representan las concentraciones de reactantes y productos en la zona electro-catalítica y c_R^0 , c_P^0 representan las concentraciones de reactantes y productos en los canales del plato bipolar. Este consumo de reactantes (y generación de productos) afecta al rendimiento de la pila de dos formas:

1. *Perdidas Nernstianas.* Idealmente, se asume que la concentración de reactantes y productos en los canales y el CL es la misma, sin embargo, como se ha comentado, en realidad se establece un gradiente de concentraciones entre ambas zonas. Por tanto, el voltaje reversible de la pila disminuye debido a que la concentración de reactantes en la capa electro-catalítica es menor respecto a la concentración en los canales, así como la concentración de los productos es mayor.
2. *Perdidas por reacción.* Por otro lado, las pérdidas debidas a la velocidad de reacción (activación) aumentan, ya que la cinética de las reacciones también depende de las concentraciones de reactantes y productos en las zonas de reacción.

A su vez, estas pérdidas se ven agravadas fundamentalmente por dos fenómenos, que constituyen algunos de los problemas más importantes de las pilas PEM:

1. Gestión de agua en los componentes de la pila

Debido a la baja temperatura de funcionamiento tanto de las pilas PEM como en las DM, parte del agua de los subproductos no se evapora y permanece en estado líquido dentro de los componentes. En el cátodo, el agua se genera a través de reacciones electro-químicas y existe en fase líquida o gaseosa en función de la temperatura local. El exceso de agua líquida llena los poros del GDL y el CL, dificultando considerablemente el acceso de oxígeno a la zona electro-catalítica (ver fig. 1.18 y fig. 1.19), un fenómeno conocido como inundación (*flooding*). Esta es habitualmente una de las causas de la limitación de

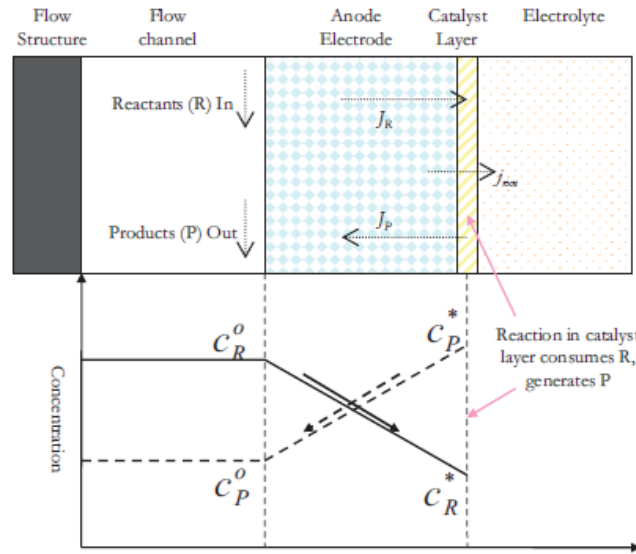


Figura 1.17: Esquema de los fenómenos de transporte dentro de la capa porosa. [2]

corriente que aparece en las pilas PEM. Además, a temperaturas bajo cero, el agua forma hielo o escarcha. Una vez que los poros del GDL y el CL se llenan con hielo o escarcha, el transporte de reactivantes a las zonas de reacción se bloquea significativamente, y el rendimiento de las pilas de combustible cae inmediatamente. Otro aspecto importante es la adherencia existente entre la membrana y el CL, ya que si los contactos no son adecuados pueden crearse espacios donde el agua se queda atrapada. En general, para solucionar los problemas de acumulación de agua, se suele aplicar un tratamiento a la capa porosa con un agente hidrofóbico. Información adicional en referencia a este aspecto se comentará en la sección dedicada a los materiales de la capa porosa.

Por otro lado, a elevadas densidades de corriente y/o bajas velocidades del flujo de reactivantes, la acumulación de agua líquida en los canales puede llegar a ser problemática. Si las gotas de agua que aparecen en la superficie del canal consiguen obstruirlo (ver fig. 1.20), la reacción electroquímica aguas abajo de éste se impide completamente, reduciéndose drásticamente el área activa de la pila. Además, la obstrucción del agua aumenta las pérdidas de presión parásitas y facilita el transporte de impurezas iónicas, que pueden acelerar el deterioro del ionómero. En el ánodo, el bloqueo acuoso provoca la reducción del voltaje y la falta de combustible en la zona electro-catalítica, provocando la oxidación del soporte de carbono y una degradación acelerada. Por tanto, este fenómeno puede llegar a ser mucho más crítico que la inundación del GDL o el CL en muchas ocasiones, impidiendo el funcionamiento estable de la pila. El bloqueo de los canales tiene que ser evitado, por ejemplo, aplicando tratamientos hidrofílicos a sus paredes, mejorando la geometría de los platos bipolares, etc.

Por otra parte, la deficiencia de agua disminuye la conductividad de protones de la membrana y afecta gravemente a la vida de la misma, de modo que normalmente es nece-

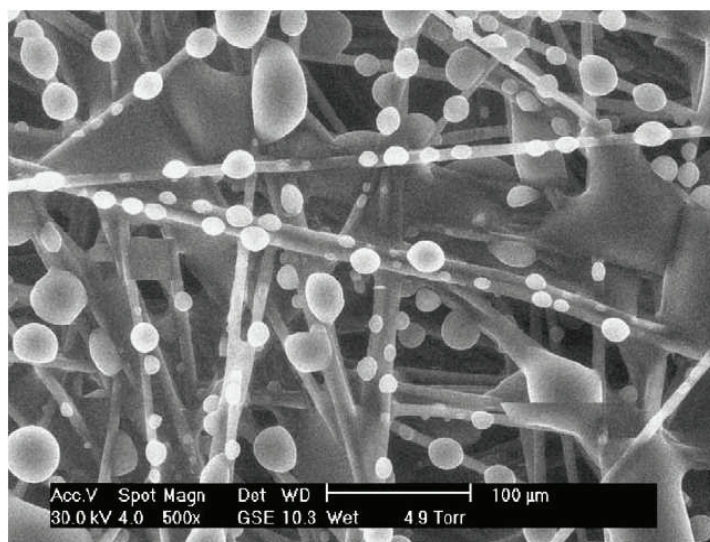


Figura 1.18: Formación de gotas de agua en las fibras de la capa porosa. [9]

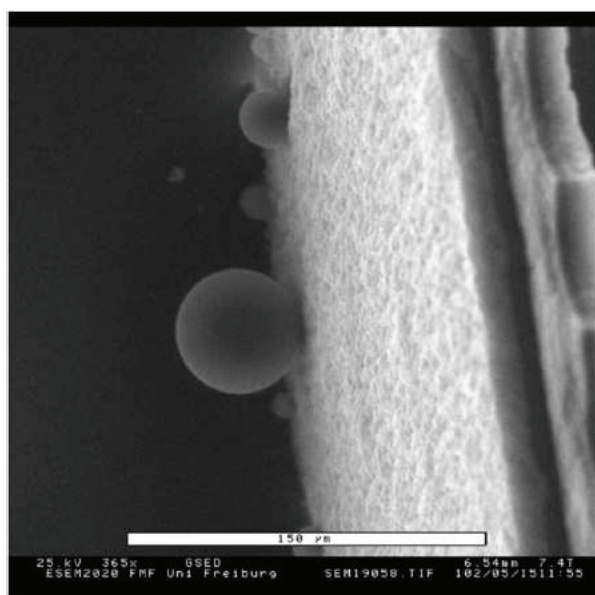


Figura 1.19: Imagen ESEM de la zona electro-catalítica con gotas de agua. [9]

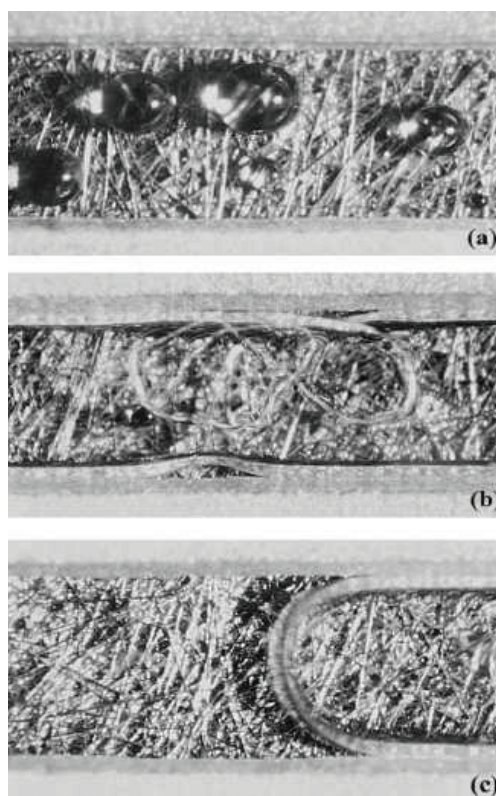


Figura 1.20: Foto instantánea del proceso dinámico de formación de gotas de agua en los canales del plato bipolar. Las gotas de agua se forman en localizaciones preferenciales (a), coalescen a lo largo de las paredes del canal (b), y finalmente lo obstruyen (c). [9]

saría la humidificación de los reactantes. Para cada conjunto de condiciones de operación existen unas condiciones de humedad ideales, y el entendimiento de la formación, el comportamiento y el movimiento del agua líquida dentro de los componentes de la pila son de gran importancia. Sin embargo, el contenido de agua de la membrana no está determinado solamente por las condiciones de funcionamiento, sino también por las propias características de ésta.

El efecto de los parámetros de funcionamiento y de los materiales en la gestión del agua y su consiguiente influencia en el rendimiento de las pilas se han debatido enérgicamente en la literatura. Modelos matemáticos sugieren que el agua líquida es propensa a la condensar bajo las costillas y la gestión del agua es especialmente difícil cuando el GDL es delgado. Durante el funcionamiento de las pilas de combustible, el diagnóstico tanto de las zonas sometidas a fenómenos de inundación como aquellas que se encuentran secas dentro de la pila es esencial y por tanto se han desarrollado diversos métodos de diagnóstico. La cuantificación de agua líquida existente en la capa porosa se ha intentado por distintas vías, tales como la visualización óptica usando pilas transparentes, la radiografía de neutrones, la resonancia magnética y la microtomografía por rayos X.

2. Deformación de la capa porosa

El otro gran problema que afecta a las pilas PEM desde el punto de vista mecánico es la elevada deformación que sufre la capa porosa por los esfuerzos que se ejercen sobre ésta, los cuales provocan una reducción significativa de su porosidad y, consecuentemente, de sus cualidades para el transporte. En particular, la magnitud fluido-mecánica que se ve afectada es la difusividad de los reactantes y los productos.

Las solicitaciones a las que se ve sometida la capa porosa son básicamente dos, por un lado, la presión ejercida durante el ensamblaje (*assembly pressure*) y, por otro, los esfuerzos higo-térmicos que aparecen cuando la pila se encuentra en funcionamiento. Sin lugar a dudas, la mayor de estas dos cargas es la compresión de ensamblaje, también conocida como compresión no homogénea⁶. Su existencia se debe a la presión ejercida sobre el conjunto de la pila antes de entrar en operación. Respecto a los esfuerzos de origen higo-térmico, su principal exponente se encuentra en la hinchazón que sufre la membrana (*membrane swelling*) por la absorción de agua que experimenta la misma a consecuencia de las condiciones de humedad y temperatura existentes durante el normal funcionamiento de las pilas PEM. En la fig. 1.21 se muestra un esquema donde se aprecia claramente la disposición de ambas solicitaciones.

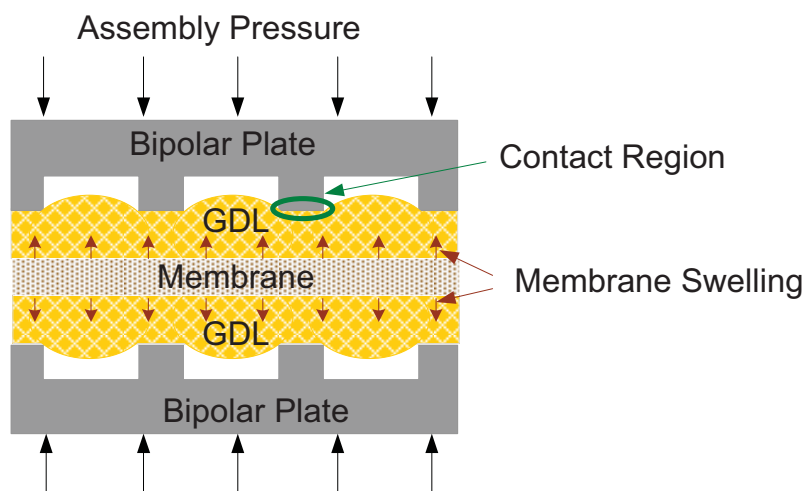


Figura 1.21: Esquema de las principales cargas mecánicas actuantes en una pila PEM: compresión de ensamblaje e hinchazón de la membrana. [20]

A lo largo del presente proyecto nos centraremos exclusivamente en el problema planteado por la compresión no homogénea de ensamblaje. El análisis estructural se ha realizado mediante simulación numérica, una técnica eficaz para evaluar las pérdidas que se producen en la porosidad del GDL, así como en la difusividad de las especies.

⁶En el capítulo siguiente se explicará el motivo por el que se suele denominar así a este fenómeno.

Capítulo 2

Fenomenología de la compresión de ensamblaje

Cuando una pila de combustible es ensamblada se debe aplicar una cierta compresión para asegurar un contacto adecuado entre los componentes y evitar fugas de los gases. Sin embargo, las presiones aplicadas influyen sustancialmente en el comportamiento de la capa porosa, habitualmente fabricada de papel de carbono muy flexible, que sufre grandes deformaciones y cambios en sus propiedades.

Debido a la estructura canal-costilla del plato bipolar, la compresión sobre la capa porosa resulta no homogénea. En la fig. 2.1 se puede ver como la presión transmitida a través del plato bipolar se concentra exclusivamente sobre la zona de la costilla pero no bajo la del canal. A consecuencia de este fenómeno, el GDL sufre importantes cambios en su morfología. El espesor varía apreciablemente a lo largo de su ancho, alcanzándose grandes deformaciones en la región de la costilla, típicamente entre el 20 y el 50 por ciento, mientras que la zona del canal permanece prácticamente en su estado inicial. La fig. 2.2 muestra el aspecto característico de valles (costillas) y colinas (canales), que adopta la capa porosa tras realizarse el ensamblaje de la pila.

Los efectos producidos por la presión no homogénea son muy diversos (ver fig. 2.3). El incremento de la compresión mejora la conductividad eléctrica y térmica del GDL y disminuye la resistencia de contacto en las interfases. Sin embargo, aunque una cierta compresión es siempre necesaria, un valor excesivo dificulta el transporte de los reactivos debido a la disminución de la porosidad, y puede dañar la capa porosa u otros componentes. A pesar de que estas interrelaciones son muy complicadas, para cada pila de combustible es necesario determinar una presión óptima, que compense estos efectos contrapuestos.

La compresión afecta de forma desigual a la zona de la costilla y el canal. En la región bajo la costilla, la difusividad de la capa porosa se reduce significativamente debido a la disminución de la porosidad, mientras que la conductividad eléctrica y térmica se mejoran y los componentes de la pila tienen un mejor contacto entre sí, provocando un descenso de las resistencias de contacto e internas del GDL. Por otro lado, en la zona del canal, donde no se aplica presión, la difusividad se mantiene alta, pero tanto las resistencias eléctricas y térmicas de la capa porosa como las de contacto son más altas que las existentes bajo

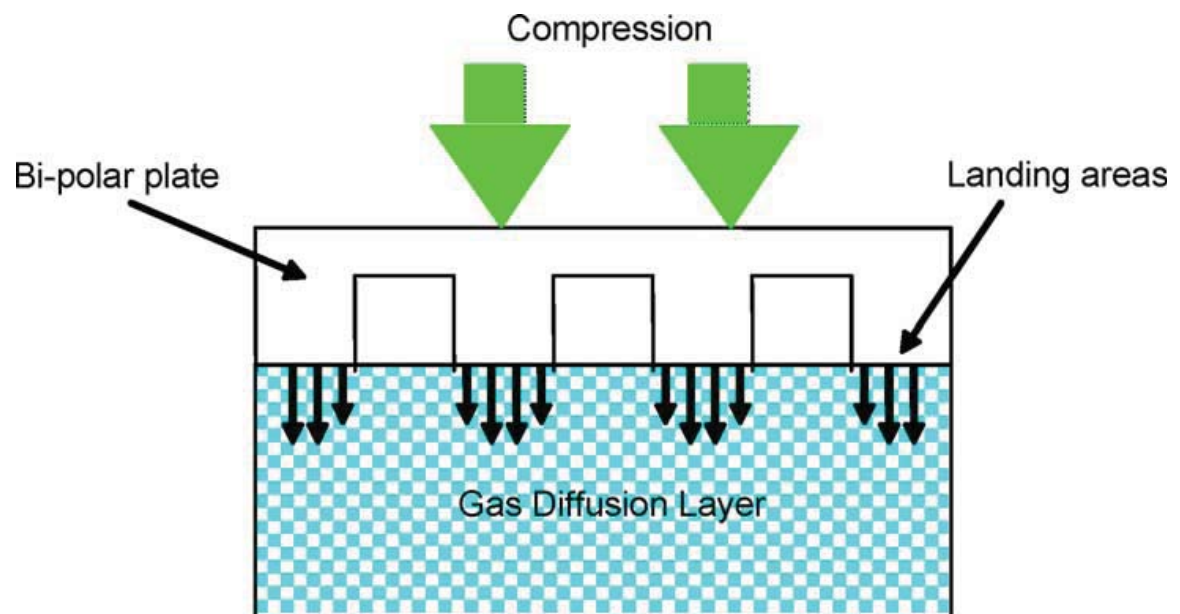


Figura 2.1: Distribución de la presión de ensamblaje sobre la capa porosa. [5]

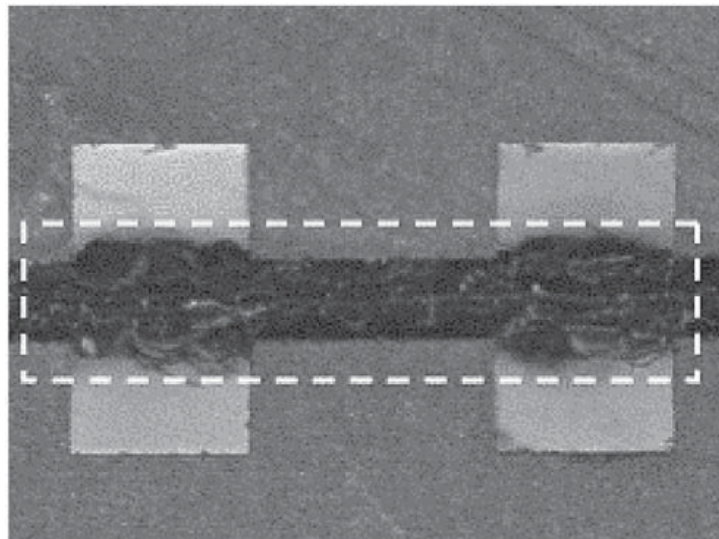


Figura 2.2: Foto SEM de la capa porosa tras la aplicación de la compresión no homogénea de ensamblaje. [35]

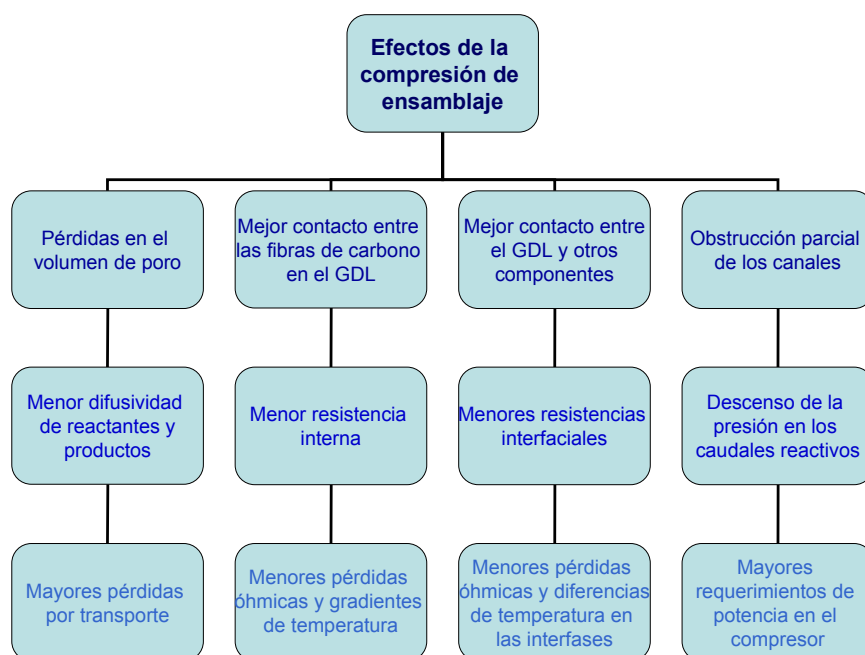


Figura 2.3: Esquema de los principales efectos producidos por la compresión no homogénea de ensamblaje.

la costilla. Estas variaciones en las propiedades del GDL afectan de manera importante a los fenómenos de transporte local y, por tanto, al rendimiento de la pila y su vida en servicio, resultando necesario estudiar con suficiente detalle todos estos aspectos.

Así mismo, la intrusión parcial de la capa porosa en el canal también es problemática, ya que provoca una disminución de la sección efectiva de paso en los canales. Esto se traduce en una reducción de los caudales reactivos, o alternatively mayores requerimientos de potencia parásita. Además, una excesiva compresión y deformación del GDL puede provocar su delaminación local bajo el canal (ver fig. 2.4). Si esto sucede, la distribución de corriente y temperatura sobre el área activa serían extremadamente irregulares, como consecuencia de las elevadas variaciones de la resistencia de contacto entre la capa porosa y la zona electro-catalítica.

A pesar de la relevancia de la presión de ensamblaje en el rendimiento de las pilas PEM, en la literatura solamente se pueden encontrar unos pocos estudios que consideren este fenómeno. Los descubrimientos publicados son muy instructivos, sin embargo muchos de los parámetros adoptados en los modelos están sujetos a una gran incertidumbre. Por ejemplo, las variaciones espaciales de las propiedades causadas por la compresión no homogénea no han sido tenidas en cuenta adecuadamente. Esto puede conllevar a importantes errores en los resultados predichos por el modelo, tales como la distribución de densidades de corriente, el campo de porosidades o el perfil de temperaturas.

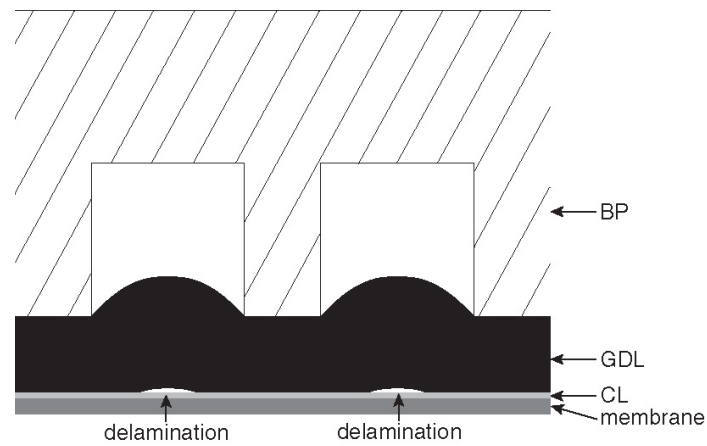


Figura 2.4: Esquema de las delaminaciones sufridas por la capa porosa bajo el canal. [9]

Aunque los efectos de la compresión no homogénea existen en una pila de combustible con un plato bipolar normal, son difíciles de medir directamente debido a la pequeña escala del fenómeno. Por tanto, la única opción disponible es caracterizar la capa porosa ex situ y modelizar el efecto.

Capítulo 3

Objetivos

El estudio detallado de una pila de combustible es un problema muy complejo debido a la enorme cantidad de fenómenos que se producen en su interior y disciplinas que engloba su conocimiento. Por este motivo, para abordar el análisis de las pilas es necesario emplear herramientas potentes y versátiles como el análisis por elementos finitos. Con estas técnicas es posible estudiar de forma conjunta fenómenos de distinta naturaleza, predecir el rendimiento bajo diferentes condiciones de operación y optimizar el diseño de las pilas de combustible.

En concreto, el estudio de los efectos de la compresión no homogénea basado en éstos métodos suele involucrar dos etapas, una en la que se realiza el cálculo estructural de los cambios sufridos por la capa porosa, mediante códigos especializados en el análisis estructural de elementos mecánicos y otra en la que tomando como partida los resultados obtenidos en el paso anterior, se determinan los cambios fluido-mecánicos, que se producen en el comportamiento de la pila a través de softwares destinados a tal fin.

En el presente documento, el trabajo realizado se ha limitado exclusivamente a la evaluación del primero de estos problemas, quedando la línea de investigación abierta a la implementación del modelo fluido-energético de una pila. Por tanto, el objetivo principal del proyecto se ha centrado en el desarrollo de una metodología de simulación numérica capaz de describir estructuralmente la fenomenología del proceso de compresión no homogénea en las pilas de combustible PEM. El código de elementos finitos empleado ha sido *Abaqus* (versión 6.5.1).

Para conseguir este objetivo principal ha sido necesario alcanzar una serie de pasos y, al mismo tiempo objetivos parciales, que se enumeran a continuación:

- **Elaboración de un modelo que permita simular el fenómeno de la compresión no homogénea de ensamblaje en las pilas PEM.** Esto incluye la elección de la configuración general del proceso y de las condiciones de contorno necesarias para conseguir unas simulaciones realistas.
- **Elección de las ecuaciones constitutivas de los materiales implementados en el modelo.** En cualquier código de simulación numérica, el conocimiento riguroso del comportamiento de los distintos materiales involucrados en el problema considerado es determinante. Dependiendo del grado de aproximación a la realidad

del modelo implementado, los resultados serán más o menos precisos. En el caso concreto de la compresión no homogénea, las propiedades de la capa porosa son especialmente importantes, ya que es el elemento en el que se manifiesta el fenómeno.

- **Implementación del modelo en el código de elementos finitos *Abaqus*.** El traslado de los fenómenos reales a su correspondiente modelo numérico es siempre una labor complicada, pues es necesario un correcto entendimiento de las capacidades del software, que mejor se adaptan al proceso tratado. En el problema que nos ocupa, las posibilidades ofrecidas por *Abaqus* han cubierto perfectamente los requerimientos de nuestras simulaciones. Entre ellas hay que destacar sus excelentes cualidades para la simulación de efectos no lineales y la posibilidad de incorporar modelos de comportamiento mecánico de materiales definidos por el usuario.
- **Validación del modelo implementado en *Abaqus*.** Uno de los aspectos esenciales de toda simulación numérica es la comprobación del buen funcionamiento del modelo implementado. En este proyecto, la validación se ha llevado a cabo con tres artículos diferentes, habiéndose podido corroborar las predicciones arrojadas por nuestro modelo tanto con resultados experimentales como numéricos.
- **Estudio del fenómeno de la compresión no homogénea.** El último objetivo del proyecto ha sido la realización de un estudio donde se ha examinado el comportamiento general y la influencia mostrada por diferentes variables del problema sobre el campo de porosidades resultante en el GDL¹. Los parámetros considerados han englobado todos los aspectos posibles: cargas ejercidas, geometría y propiedades mecánicas del material.

¹Las distribuciones de difusividades asociadas a estos campos de porosidad se ha limitado solamente aun caso ilustrativo, ya que como se explicará en el capítulo de modelización su relación es directa.

Capítulo 4

Estado del arte

En este capítulo haremos una revisión de los principales estudios que se pueden encontrar en la literatura abierta sobre las pérdidas de difusividad, que produce la presión de ensamblaje en la capa porosa, ya que es el efecto más influyente en el correcto funcionamiento de la pila y el que se ha tratado en este proyecto. La descripción del estado del arte se ha estructurado en dos secciones diferentes, una dedicada a la metodología empleada por los autores para calcular el campo de porosidades, y otra en la que nos centraremos en las propiedades mecánicas adoptadas para la modelización del comportamiento del GDL. Hay que destacar que todos los artículos considerados en la primera sección están relacionados exclusivamente con la fenomenología de la compresión no homogénea, mientras que la búsqueda de información en la segunda no se ha restringido solamente a esta temática.

La gran mayoría de los artículos son de gran actualidad, encontrándose el campo de las pilas de combustible en pleno desarrollo a día de hoy. En particular, para la validación de nuestro modelo se han recogido resultados de un artículo que se encuentra aún en fase de revisión (*Article in press*).

4.1 Cálculo de la distribución de porosidades

Entre los primeros estudios que se pueden encontrar sobre el fenómeno de la compresión no homogénea figuran los realizados por *R. Roshandel et al.* [5] y *P.C. Sui et al.* [6], publicados en el año 2005 y 2006 respectivamente. Estos artículos, en los que se comenzaba a tratar el problema, no eran demasiado rigurosos en sus análisis. La investigación realizada por *R. Roshandel et al.* suponía que la porosidad variaba a lo largo de la capa porosa siguiendo una expresión fijada de ante mano. En concreto, la fórmula empleada en su artículo solamente dependía de la coordenada x a lo ancho de la capa porosa, resultando el campo de porosidades independiente de la coordenada y considerada en altura.

La formulación exacta de la distribución era la siguiente:

$$\epsilon^{comp}(x) = \epsilon^0 \left(\sum_n A_n \sin^{2n} x \right) \quad (4.1)$$

donde ϵ^0 era la porosidad inicial y ϵ^{comp} la porosidad del GDL tras el ensamblaje.

Por el contrario, el estudio de *P.C. Sui et al.* simplemente asumía que la difusividad se reducía homogéneamente bajo la zona de la costilla a consecuencia de la compresión de ensamblaje, lo que es equivalente a considerar que la porosidad disminuye un cierto valor en esta región del GDL.

A pesar de las limitaciones evidentes de estas investigaciones iniciales, hay que destacar que su labor fue muy importante para el posterior desarrollo del estudio de la compresión no homogénea, ya que hasta entonces la gran mayoría de los autores ni siquiera habían prestado algún interés por incluir los efectos de este fenómeno en sus análisis. A partir de estas publicaciones se observa un salto enorme en las metodologías empleadas para abordar el problema. De la visión a modo de caja negra utilizada inicialmente, los investigadores empezaron a preocuparse por caracterizar el fenómeno de una forma técnica y realista. Dentro de esta nueva generación de publicaciones destaca el trabajo realizado por Nitta et al. en el año 2007 [7] [8] [9].

La técnica de cálculo empleada por este grupo de investigación se basaba en la determinación experimental de la deformada sufrida por la capa porosa tras la aplicación de la presión de ensamblaje. Tomando como partida imágenes microscópicas del GDL, realizaron ajustes polinómicos a su contorno y posteriormente obtuvieron la distribución de porosidades a través de una expresión que relacionaba el espesor de cada rebanada de la capa porosa con la porosidad en éstas. La fórmula se basaba en la hipótesis de que la disminución de espesor sufrida por la capa porosa se debe únicamente a una pérdida de poro. Su expresión era la siguiente:

$$\varepsilon_c = \frac{h(x) - h_s}{h(x)} = 1 - (1 - \varepsilon_0) \frac{h_0}{h(x)} \quad (4.2)$$

donde ε_0 y ε_c denotan la porosidad inicial y final de la capa porosa, h_0 su grosor inicial, $h(x)$ el espesor resultante tras el proceso de ensamblaje y h_s el espesor del GDL cuando todos los poros han desaparecido:

$$h_s = (1 - \varepsilon_0)h_0 \quad (4.3)$$

El principal inconveniente de la metodología empleada por *Nitta et al.* reside en que los campos de porosidades que se obtienen con esta técnica no tienen en cuenta el desigual reparto de la porosidad a lo largo de del espesor.

De forma alternativa a los trabajos anteriores, el método más extendido actualmente se basa en la simulación numérica del problema estructural. Los autores que encabezaron esta forma de proceder en los años 2006 y 2007 fueron *P. Zhou et al.* [10] [11] [12]. Esta técnica permite determinar la deformación volumétrica en cada punto elástico de la capa porosa y posteriormente relacionarla con la porosidad. Para ello, tal y como realizaron *Nitta et al.*, se asume que las variaciones de volumen se invierten exclusivamente en variar volumen de poro. El procedimiento de cálculo empleado en este proyecto ha sido éste, encontrándose la deducción de la fórmula que relaciona la porosidad con la deformación volumétrica en el capítulo dedicado a la modelización del problema.

4.2 Propiedades mecánicas de la capa porosa

La investigación de las propiedades mecánicas empleadas por los autores para caracterizar la capa porosa ha sido complicada y tediosa, habiéndose podido comprobar la inexistencia de cualquier indicio de consenso entre los autores de la materia. A grandes rangos, las publicaciones se pueden clasificar entre aquellas que consideran el modelo constitutivo de la capa porosa isótropo y los que lo asumen ortótropo. El grupo más amplio lo constituye el primero, siendo muy pocos los que han presentado modelos que reflejen la anisotropía inherente a la estructura de la capa porosa. En concreto, solamente se han conseguido encontrar dos artículos donde se recojan caracterizaciones ortótropas completas de la capa porosa, estas publicaciones son las realizadas por *Kleemann et al.* [14] y *Lai et al.* [18] en el año 2009 y 2008 respectivamente. Para realizar este proyecto, las propiedades escogidas han sido las de estas publicaciones, ya que como se podrá ver claramente en el próximo capítulo, la propia naturaleza del material empleado para su fabricación evidencia sin ningún tipo de dudas un comportamiento ortótropo.

Además, hay que destacar que entre los autores que consideran erróneamente modelos isótropos, las discrepancias entre los valores que adoptan para el módulo elástico y el coeficiente de Poisson son muy grandes. Por un lado, están aquellos que asumen valores muy elevados ($E = 10 \text{ GPa}$ y $\nu = 0,25$) [21] [22] [27] [28] y, por otro, los que adoptan valores más razonables ($E = 6,1 - 17,8 \text{ MPa}$, $\nu = \text{aproximadamente } 0$) [38] [13] [37] [17]. Aunque la adopción del modelo isótropo no está justificada de ningún modo, aquellos que asumen valores en el orden de los GPa para el modulo elástico y de 0,25 para el coeficiente de Poisson se equivocan especialmente, ya que la capa porosa es extremadamente flexible y porosa. Un módulo de Young de 10 GPa supondría que la capa porosa es igual de rígida que el plato bipolar, hecho que no se observa en la realidad. Así mismo, el coeficiente de Poisson debe ser aproximadamente cero, ya que dada su alta porosidad, cuando se comprime el GDL en una dirección, el resto no se ven alteradas prácticamente.

Capítulo 5

Materiales y propiedades mecánicas

La caracterización mecánica de los distintos componentes presentes en una pila de combustible es uno de los aspectos más importantes para llevar a cabo una modelización realista del fenómeno de la compresión no homogénea. La descripción realizada se ha centrado exclusivamente en los materiales de la capa porosa y el plato bipolar, ya que son los únicos elementos que se han considerado en las simulaciones. La membrana se ha excluido del estudio, pues su rigidez es mucho más elevada que la de la capa porosa¹, pudiéndose asumir que la deformación que provoca la compresión de ensamblaje se focaliza exclusivamente en esta última. Entre los dos componentes tratados, la exposición se ha dedicado fundamentalmente al comportamiento del GDL, que es el elemento de mayor interés dentro del problema.

5.1 Capa porosa

5.1.1 Materiales

Los candidatos más prometedores para constituir las capas porosas en las pilas PEM son los productos basados en fibras de carbono debido a su alta porosidad (alrededor del ochenta por ciento) y buena conductividad eléctrica. Fundamentalmente, existen dos formas bien diferenciadas de fabricar la capa porosa. Por un lado, está el papel de carbono, consistente en una maraña de fibras más o menos alineadas en el plano unidas mediante una resina termoestable carbonizada, fig. 5.1(a), y, por otro, el tejido, representado en la fig. 5.1(b), donde no es necesario un adhesivo por la propia naturaleza de su estructura. Actualmente existe una tendencia clara hacia el papel de carbono, ya que aunque con el tejido se alcanzan mayores rendimientos, el papel es más barato y facilita el diseño de las zonas adyacentes al medio poroso. Tradicionalmente, estos materiales se han comercializado en otras aplicaciones y actualmente se están adaptando a las pilas de combustible. El papel de carbono grafitizado se suele usar para fabricar los electrodos difusores de gas en pilas de ácido fosfórico, mientras que el tejido de carbono se emplea en aplicaciones donde la fricción y el desgaste son importantes, tales como las transmisiones automovilísticas y los frenos de los aviones.

¹El módulo de elasticidad de la membrana en condiciones ambientales es de unos 200 MPa, mientras que el de la capa porosa está en el rango de las decenas de MPa.

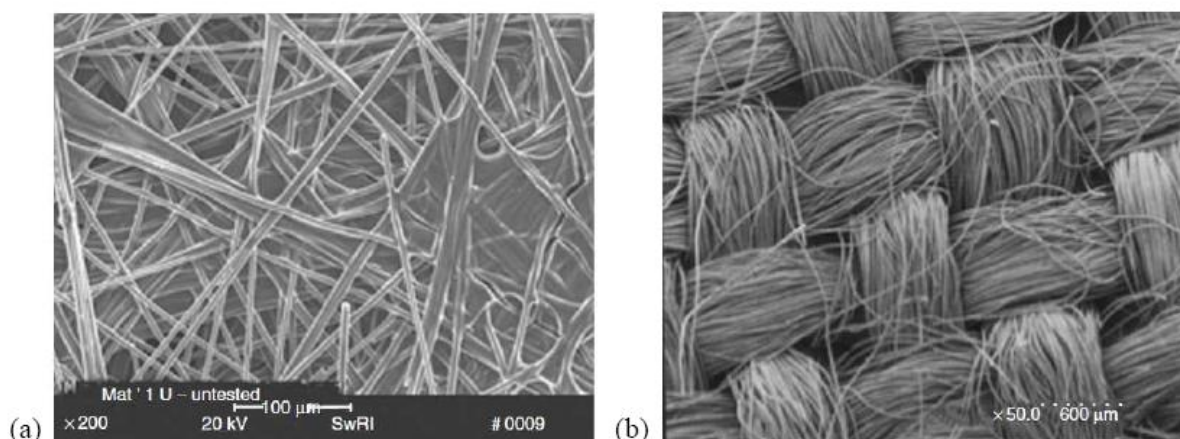


Figura 5.1: Estructura de los principales tipos de medio poroso: (a) papel de carbón, y (b) tejido. [9]

A continuación se describen los procesos disponibles para la fabricación de estos y otros candidatos, también basados en fibras de carbono, que se suelen emplear para constituir el GDL:

5.1.1.1 Productos de fibras de carbono y procesos de fabricación

La fig. 5.2 muestra los procedimientos utilizados para la producción de las capas porosas de fibras de carbono en las pilas PEM. Hay que destacar que tres de los cuatro caminos existentes utilizan un procesado continuo, deseable desde el punto de vista económico y de la fabricación, mientras que los dos últimos pasos en la producción del papel de fibras de carbono (*carbon-fiber-paper*) son procesos por lotes. En común a todas las rutas de fabricación se sitúan las etapas de formación de las fibras y estabilización.

Formación de las fibras PAN y estabilización

Las fibras de carbono fueron comercializadas por primera vez en 1950 y son útiles en una gran variedad de mercados debido a su elevada dureza, alta resistencia, y bajo peso. La elección más popular como material de partida para la producción de capas porosas es un copolímero con un contenido superior al noventa por ciento de poliacrilonitrilo (PAN). Los principales atractivos de este material son su buena relación calidad-coste, su alto contenido en carbono (50 por ciento), y las buenas propiedades de las fibras de carbono producidas. La fabricación de las fibras PAN se realiza mediante un proceso de hilado continuo, obteniéndose fibras con un diámetro de unos 12,14 micrómetros. Posteriormente y antes de la carbonización, las fibras se estabilizan en aire a 230 grados centígrados aproximadamente, pasando el comportamiento del material de termoplástico a termoestable. De esta forma, las fibras no se fusionan en los posteriores calentamientos y mantienen su aspecto de filamentos independientes.

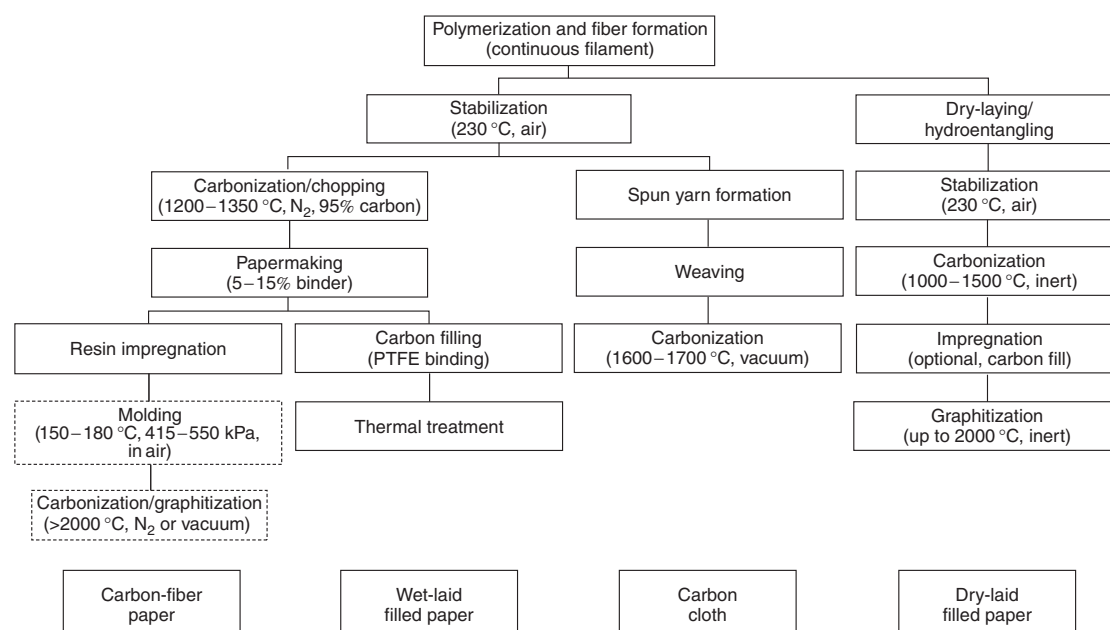


Figura 5.2: Esquema de los procesos de fabricación empleados para la fabricación de la capa porosa. Las dos últimas etapas de la fabricación de *carbon-fiber paper* son procesos por lotes, las demás son procesos continuos. [15]

Producción de papel de fibras de carbono (*Carbon-fiber paper*)

Las estructuras no tejidas mayoritariamente empleadas en las capas porosas de las pilas de combustible son los papeles de fibras de carbono. Este material se fabrica mediante un proceso por vía húmeda, siendo sometido posteriormente a distintas etapas de producción con el objetivo de mejorar sus propiedades físicas, eléctricas, y químicas.

El camino de fabricación seguido para este tipo de materiales es el que se indica en la columna situada más a la izquierda en la fig. 5.2. Aunque al producto final se le suele denominar papel de fibras de carbono, este material se describe mejor como un material compuesto carbono-carbono, ya que tras el tratamiento térmico final su composición consiste en fibras de carbono adheridas mediante una matriz de carbono. El término “papel de carbono” es mejor aplicarlo al material intermedio, que se obtiene tras el proceso de fabricación del papel (*papermaking*).

Carbonización de las fibras

Las fibras de carbono estabilizadas se calientan a 1200-1350 grados centígrados en nitrógeno, disminuyendo su peso en torno al cincuenta por ciento a consecuencia de las pérdidas que experimentan en oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. La carbonización permite obtener un contenido de más del noventa y cinco por ciento de carbono en las fibras y las siguientes propiedades físicas: tensión de rotura de 2800 MPa, módulo elástico de 220 GPa, densidades entre 1,75 y 1,90 gramos por centímetro cúbico, y un diámetro de las

fibras de aproximadamente 7 micrómetros. Aunque los términos “carbonizado” y “grafitizado” se usan a veces indistintamente, la mayoría de las fibras empleadas en las capas porosa solamente se someten a temperaturas de carbonización (menores a 2000 grados centígrados) antes de la formación del papel, siendo grafitizadas en el último paso de su fabricación. Tras el tratamiento térmico, las largas fibras se trocean en filamentos de 3,12 mm para prepararlas de cara al proceso de fabricación del papel. Partiendo de las fibras cortadas, la fabricación del papel de carbono no tejido es un proceso de cuatro etapas: fabricación del papel, impregnación de la resina, moldeado, y tratamiento térmico final (carbonización/grafitización).

Fabricación del papel

Los rollos continuos de papel de fibras de carbono se obtienen empleando un proceso por vía húmeda con equipamiento típico de la fabricación de papel. Las fibras de carbono troceadas se dispersan en agua con aglutinantes, típicamente polivinilalcoholes. Esta solución, que puede llegar a tener tan solo un 0,01 por ciento en peso de fibra, se introduce en la caja de entrada, donde la mezcla de fibras y agua es agitada para asegurar una suspensión uniforme de las primeras. Posteriormente, la dispersión se deja caer dentro de un tambor giratorio poroso o en un tamiz metálico con una secadora de vacío para eliminar el agua. Así mismo, tras retirar la maraña aún húmeda del tambor o el tamiz, ésta se termina de secar completamente en un horno o en tambores rotatorios calientes de gran diámetro (1-2 m). Finalmente, después el proceso de secado, el material se enrolla de forma continua. Las longitudes típicas de los rollos pueden ser de unos 250 m, con anchos mayores a los 2 m, siendo el contenido en aglutinantes típicamente del 5 al 15 por ciento en peso.

Hay que destacar que el material obtenido suele mostrar un predominio de fibras dispuestas en la dirección de la máquina a consecuencia del propio proceso de fabricación, ya que las fibras son arrastradas en la dirección de la máquina a medida que se va conformando la maraña. Aún existiendo agitación en la caja de entrada, la orientación en dirección de la máquina y en dirección transversal es generalmente de 1,5 a 1 y puede ser de 4 ó 5 a 1 si no existiese agitación en la caja de entrada. Los pesos típicos por unidad de área en esta etapa del proceso (antes de la adición de la resina) son de 45 a 70 gramos por centímetro cuadrado, lo que permite obtener espesores de 0,20-0,27 mm al final de la fabricación.

Impregnación de la resina

Los rollos de papel de carbono posteriormente se impregnan de forma continua con una resina termoestable carbonizable, que permite el moldeado del papel al espesor y densidad deseadas. Típicamente se usan resinas fenólicas por su contenido en carbono (50 por ciento en peso) y bajo coste. Tras la impregnación, normalmente empleando un disolvente derivado del metanol, el material se calienta hasta aproximadamente 150 grados centígrados en presencia de aire para permitir la evaporación del disolvente y la oligomerización de la resina. El grado de polimerización que se alcanza es suficiente como para evitar que la resina fluya durante la posterior etapa de moldeo. Al final, el material se corta en hojas de hasta 1x1 m para su posterior procesamiento por lotes.

Moldeado

El papel de carbono con la resina se moldea por compresión y se cura completamente por calentamiento a una temperatura de 175 grados centígrados bajo una presión de 400-550 KPa. Comúnmente este es un proceso por lotes; los papeles se amontonan con papeles de separación impregnados de silicona. El stack se puede moldear a una presión dada o con más frecuencia hasta alcanzar el espesor y la densidad deseadas. Aunque la resina cura rápidamente a las temperaturas de moldeo, stacks grandes deben mantenerse durante varias horas a temperaturas elevadas para que el calor se transfiera hasta el centro del mismo. Si se desea un material de mayor grosor, se pueden unir varias capas entre sí dejando fuera los papeles separadores, consiguiéndose mantener la densidad y otras propiedades físicas. Se debe tener cuidado en el moldeo de capas múltiples para garantizar que todas estén orientada en la misma dirección, en caso contrario, la contracción diferencial debida al ratio entre la dirección de la máquina y la transversal puede provocar el alabeo de las partes. Tras el moldeo, se realiza un post-curado en aire a 200 grados centígrados durante varias horas para garantizar el curado total del material adhesivo antes de la carbonización.

Carbonización/Grafitización

En el proceso de carbonización/grafitización, el material compuesto pierde aproximadamente del 30 al 40 por ciento de su peso y grosor iniciales dependiendo de la temperatura final del tratamiento de calor. La mayor parte del cambio en la propiedades se produce a menos de 1000 grados centígrados debido exclusivamente a la descomposición de la resina fenólica, pues las fibras de carbono ya han sido tratadas térmicamente a unos 1300 grados centígrados antes de la fabricación del papel. Entre 2200 y 2400 grados centígrados se produce una disminución importante del espesor y la resistencia eléctrica, sin pérdida de peso asociada, debido a la transición de la fibra de carbono a grafito.

La grafitización de las fibras alrededor de los 2000 grados centígrados cambia la estructura física de las mismas de carbono amorfo a grafito laminar cristalino, dando como resultado un módulo elástico más alto, un aumento de la conductividad eléctrica y térmica, y una mayor densidad y resistencia química (oxidativa) respecto a las fibras de carbón amorfas. Los planos laminares de las fibras grafitizadas se sitúan paralelos al eje de la fibra, obteniéndose propiedades eléctricas y mecánicas que son un orden de magnitud más grandes en la dirección axial que en la radial. La grafitización produce una fibra con un contenido de más del 99 por ciento en carbono y propiedades físicas mayores a 1400 MPa y 310 GPa para la resistencia mecánica y el módulo elástico respectivamente, así como densidades entre 1,9 y 2,0 gramos por centímetro cúbico, y diámetros de fibras de aproximadamente 6,5 micrómetros. Al contrario que las fibras, la porción del material compuesta de resina no se grafitiza en este tratamiento, sino que permanece como carbón amorfo. Estas zonas suelen alcanzar unas densidades de aproximadamente 165 gramos por centímetro cúbico en el producto final.

La carbonización y la grafitización se consiguen almacenando muchas hojas en un horno horizontal o vertical habilitado para este fin. Todo el tratamiento de calor se hace en un entorno de gas inerte (nitrógeno o argón) y a veces en vacío. Siempre es preferible

carbonizar (temperaturas mayores a 1200 grados centígrados) y grafitizar (temperaturas mayores a 2000 grados centígrados) el material en el mismo horno en un ciclo continuo para evitar los retrasos y la carestía de enfriar y volver a calentar el stack. Habitualmente, el entorno corrosivo de las pilas de ácido fosfórico requiere una grafitización casi completa, demandando un tratamiento de calor a 2700 grados centígrados o más, sin embargo la temperatura final necesaria para las pilas PEM no está aún clara. Las gamas de productos acabados están disponibles en tamaños de un metro cuadrado como máximo y espesores entre 0,15 y 0,30 mm.

Fabricación por vía húmeda (*Wet-laid filled paper*)

La fig. 5.2 muestra otro enfoque para la producción de la capa porosa, que se conoce como fabricación por vía húmeda. En este proceso, carbono o grafito en polvo se adiciona al papel de carbono fabricado por vía húmeda y se adhiere, por ejemplo, con PTFE (politetrafluoroetileno). Normalmente se suele confiar más en el polvo que en la carbonización o grafitización final para proporcionar elevada conductividad a la capa porosa. Este método de fabricación ofrece la ventaja de que el adherente puede conferir también propiedades hidrofóbicas al material. Un ejemplo de este tipo de productos se muestra en la fig. 5.3 (a), donde se observa el esqueleto de fibras de carbono relleno con carbono en polvo.

Fabricación por vía seca (*Dry-laid filled paper*)

Una alternativa diferente para la fabricación de la capa porosa es la que se muestra en la última columna. Mediante este procedimiento, las fibras PAN (normalmente es su forma pre-estabilizada) se colocan formando una fina maraña de fibras mediante un proceso de cardado y peinado. Posteriormente, esta maraña se une a través de una técnica conocida como “hidroenredamiento”, consistente en una serie de chorros muy finos de 80,150 micrómetros de diámetro con un espaciamiento de 15,50 chorros por centímetro, que inciden sobre la maraña mientras ésta se mueve. Esto provoca que algunas fibras se orienten en la dirección perpendicular al plano del material y creen uniones mecánicas sin emplear una fabricación propia de los tejidos. A continuación, la capa porosa se estabiliza por oxidación seguida de una carbonización o grafitización para obtener el producto final. En la fig. 5.3 (b,c) se pueden ver imágenes de materiales fabricados mediante este procedimiento.

Fabricación de tejidos de fibra de carbono (*Carbon cloth*)

Los tejidos empleados como capas porosas se forman mediante el cosido de hilos PAN, que posteriormente se carbonizan o grafitizan usando procesos continuos, por lotes o una combinación de ambos. En este caso, la unión no se realiza a través de un adhesivo, sino que la propia estructura del tejido proporciona la integridad mecánica necesaria. La secuencia de fabricación se muestra en la tercera columna de la fig. 5.2.

5.1.1.2 Tratamientos adicionales sobre la capa porosa

Como se comentó en el capítulo introductorio, la inundación de agua (*flooding*) es a menudo un tema problemático en la capa porosa. Por ello, tras su fabricación se la suele someter a un tratamiento con el objetivo de aumentar su carácter hidrofóbico y mejorar

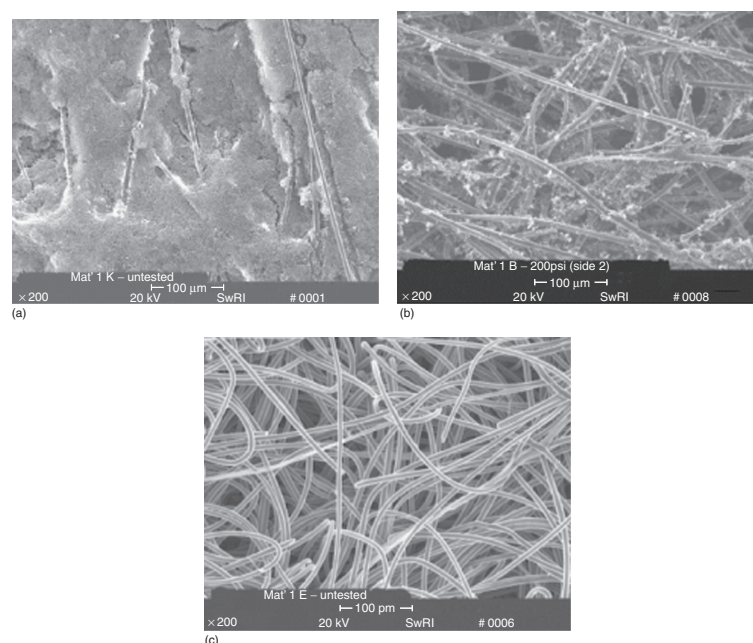


Figura 5.3: Micrografías SEM de (a) papel de carbono fabricado por vía húmeda relleno de carbono, (b) papel de carbono fabricado por vía seca relleno de carbono, y (c) papel de carbono fabricado por vía seca sin relleno de carbono. [15]

así la evacuación de agua líquida. Típicamente, la capa porosa se impregna con un cierto porcentaje en peso de politetrafluoroetileno (PTFE). A diferencia de los poros hidrofílicos, donde el agua líquida es absorbida preferentemente por la superficie de la fibra, como se muestra en la fig. 5.4 (a), la superficie del poro hidrofóbico distorsiona el equilibrio de fuerzas moleculares en la línea de contacto, forzando a que el agua líquida se mueva hacia un estado inestable (ver fig. 5.4 (b)). El contenido en este agente hidrofóbico es un parámetro importante, ya que aunque una cierta cantidad es necesaria para disminuir los problemas de inundación, una impregnación excesiva provoca una obstrucción de la superficie de los poros y una reducción de la porosidad, dificultando el transporte de las especies reactivas.

Por otro lado, dependiendo de las condiciones específicas de funcionamiento, una capa adicional puede adherirse al medio poroso (ver fig. 5.5). La capa comúnmente usada se denomina MPL (*microporous layer*), consistente en partículas de carbono o grafito mezcladas con PTFE. Dado que el tamaño de los poros del MPL (100-500 nm) es varios órdenes de magnitud menor que el del GDL (10-100 micrómetros), la resistencia eléctrica de contacto con la zona electro-catalítica se puede reducir. En términos de hidrofobicidad, la capa microporosa contiene considerablemente menos poros hidrofílicos, por lo que posee una naturaleza exclusivamente hidrofóbica. De este modo, el MPL proporciona un transporte efectivo del agua, resultando en gotas más pequeñas con menor probabilidad de obstruir e inundar la zona electro-catalítica. Además, la capa microporosa permite mantener la membrana hidratada empujando agua del GDL. La incorporación de un MPL en la capa porosa del cátodo es más importante que en la del ánodo, ya que los problemas de inundación son más graves en este lado.

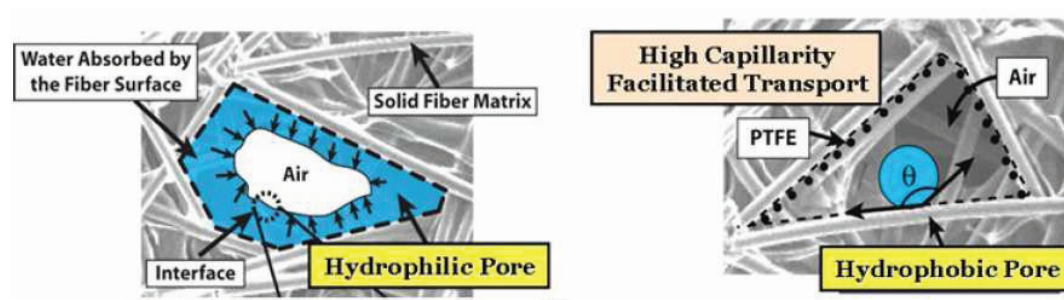


Figura 5.4: Ilustración esquemática de las gotas de agua en un poro de la capa porosa con diferente hidrofobicidad. [9]

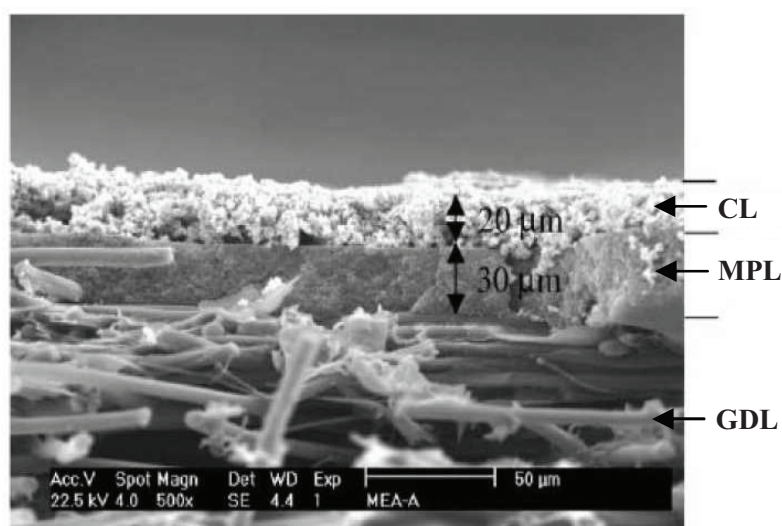


Figura 5.5: Micrografía del GDL con una capa microporosa. [9]

5.1.1.3 Principales fabricantes actuales

Actualmente, los principales suministradores de capas porosa son *Toray*, *Spectracorp* y *SGL Carbon*. En la fig. 5.6 se muestra un resumen de los materiales disponibles en el mercado y sus especificaciones. La mayoría de los fabricantes ofrecen un espectro de GDLs más amplio que el que se recoge en la tabla, sin embargo la selección aquí realizada se ha limitado a los más representativos. La producción tanto de *Toray* como de *Spectracorp* se limita a la de papel de fibras de carbono, ofertando capas porosas en varios espesores y sin añadir MPLs. Por el contrario, *E-TEK* se encarga de fabricar GDLs con papel de *Toray* y *Spectracorp*, a las que adiciona capas microporosas a uno o ambos lados del papel de carbono (no mostrada en la fig. 5.6). *E-TEK* también suministra tejido de carbono cubierto con un MPL en uno de sus lados. Los datos en la fig. 5.6 se refieren al nuevo tipo de tejido introducido por *E-TEK* en 2004 para reemplazar el antiguo que ha estado en el mercado durante más de 10 años.

Tanto el tejido como el papel de carbono son materiales no-isótropos, ya que generalmente las fibras se alinean en el plano paralelo a la membrana. Sin embargo, SGL comercializa un papel fabricado por vía seca (*Sigracet 10 series*), que en principio posee una estructura tridimensional completamente “isótropa”². A pesar de ello, la compañía recomienda las series 30 y 31 de *Sigracet* para aplicaciones en pilas PEM, basadas en una fabricación por vía húmeda y, por tanto con una estructura 2-D como los papeles de fibras de carbono y los tejidos.

Por último, conviene destacar que todos los materiales mostrados en la fig. 5.6 suelen recibir un tratamiento contra la humedad mediante la adición de un cierto contenido de PTFE, normalmente en torno al 5 por ciento en peso.

5.1.2 Propiedades mecánicas

La mayor aportación del presente proyecto a las investigaciones existentes sobre la compresión no homogénea en las pilas PEM ha sido la consideración de unas propiedades mecánicas de la capa porosa ajustadas a la realidad. Como se vio en el estado del arte, muy pocos autores³ han tenido en cuenta las propiedades ortótropas que presentan este tipo de materiales, asumiendo normalmente comportamientos isótropos en sus cálculos. A continuación, con el objetivo de entender mejor la naturaleza ortótropa de la capa porosa, analizaremos en detalle su estructura:

5.1.2.1 Ortotropía de la capa porosa

Dado que las tensiones y las deformaciones en las fibras individuales no son de interés y las dimensiones consideradas son grandes comparadas con las de las fibras y los poros, es posible realizar una aproximación macro-estructural considerando la microestructura de la capa porosa homogénea. En este caso, las fibras y el resto de los constituyentes del material se reemplazan por una media estadística de las características del material.

A pesar de esta visión homogeneizada, la direccionalidad de las propiedades del material no se puede negar, pudiéndose asumir que las propiedades mecánicas del material están dominadas principalmente por la subestructura de las fibras y la forma en que estas están interconectadas. Debido a que la mayor parte de las fibras se orientan en el plano del material, es de esperar que las propiedades mecánicas en éste sean muy diferentes de las existentes en la dirección del espesor. Incluso dentro del propio plano del material, este tipo de materiales suelen mostrar una dirección preferente de orientación de sus fibras, habitualmente denominada dirección máquina (*machine direction*). De este modo, tal y como se puede observar en la fig. 5.7, se pueden distinguir tres direcciones principales dentro del material dispuestas perpendicularmente entre sí: la dirección a lo largo del espesor (*trough-plane direction*), la dirección de la máquina en la que se orientan la mayor

²Aunque las especificaciones de este fabricante garantizan un comportamiento prácticamente isótropo, como se verá al analizar las propiedades mecánicas de la capa porosa, incluso los materiales fabricados por vía seca poseen un cierto grado de ortotropía, al menos desde el punto de vista mecánico.

³Tras la labor investigadora que se ha llevado a cabo para la realización de este proyecto, solamente se han encontrado dos publicaciones en las que se realice un tratamiento ortótropo de las propiedades mecánicas de la capa porosa y ninguna de ellas las ha considerado para estudiar las pérdidas de difusividad que se producen en la capa porosa por la compresión no homogénea de ensamblaje.

Manufacturer	Toray		Spectracorp		E-TEK GDL		E-TEK GDL		Sigracet		Sigracet	
Code	TGP-H-30		2050 HF		LT 1400-W		LT 2500-W		10 BA		10 BB	
	TGP-H-60										30 BA	
	TGP-H-90											
	TGP-H-120											
Fabric	Paper	Paper	Paper	Woven	Woven	Dry laid	Wet laid	Wet laid	Wet laid	Wet laid	Wet laid	Wet laid
Thickness	mm	0.11–0.37	0.26	0.4	0.43	0.38	0.42	0.31	0.34			
Gas permeability Gurley	cm ³ / (s cm ²)	789–141 ^a	114	0.9	0.8	90	3	40	2			
Electrical resistivity	In plane Through plane	4.7–5.8 80	14 90	500	550	<260	<360	<320	<440			
Thermal conductivity	In plane Through plane	W/(m K) 21–23 1.7										
Porosity	%	78–80				88	84	81	82			
	Bubble point			30	15							
	Mean pore size		38	7	3							
Microporous layer		No	No	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes			
Thickness	μm			30	30							

^a Depending on the thickness.

Figura 5.6: Tabla de los principales materiales comercializados actualmente como capas prosas. [1]

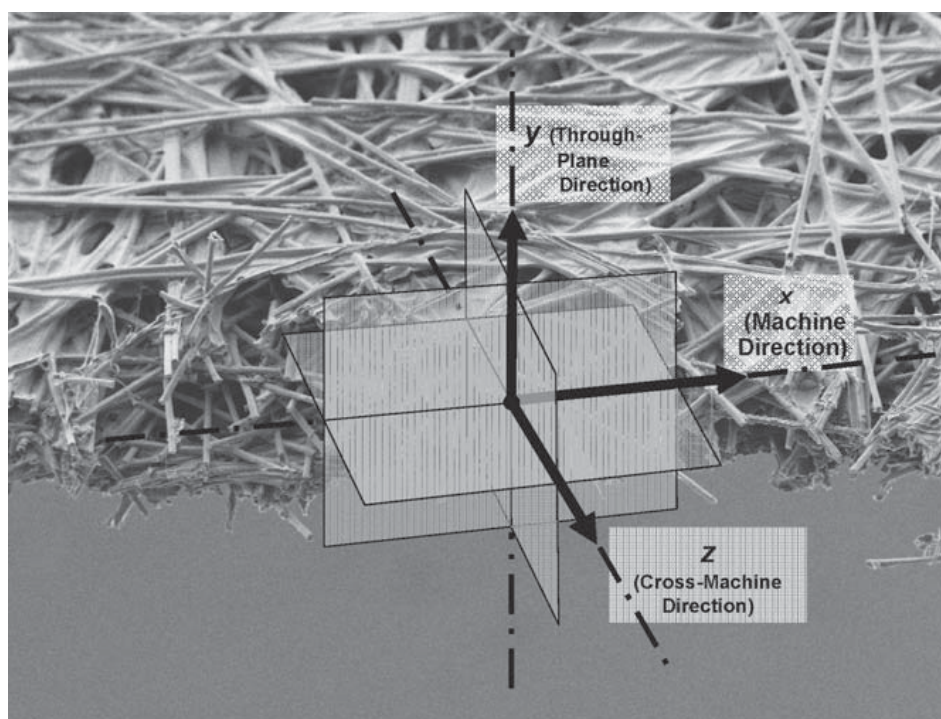


Figura 5.7: Sección transversal SEM de la estructura de las fibras del papel de carbono con planos de simetría virtuales (macroscópicos). Las fibras están orientadas principalmente en el plano del material, pudiéndose extender planos de simetría perpendiculares a la dirección del espesor (TPD), la dirección máquina (MD) y la dirección transversal a la máquina (CMD). [14]

cantidad de fibras (*machine direction*) y la dirección perpendicular a la de la máquina en el plano del material (*cross-machine direction*). En cada una de estas direcciones las propiedades del material pueden asumirse homogéneas, existiendo planos de simetría que se extienden perpendicularmente a las mismas. Por tanto, el comportamiento mecánico de la capa porosa resulta fundamentalmente ortótropo. De hecho, la adopción de este tipo de modelos es una práctica muy común para la gran mayoría de los materiales compuestos de fibras, así como para maderas y láminas metálicas laminadas en frío, por lo que parece lógico utilizar también este modelo para los materiales fibrosos que componen las capas porosas.

5.1.2.2 Datos experimentales

Teniendo en cuenta que el fenómeno tratado a lo largo del presente proyecto no experimenta ciclos de carga y descarga, resulta totalmente indiferente el conocimiento de si las deformaciones que se producen son capaces de recuperarse elásticamente o no. Por ello, la respuesta de la capa porosa se ha considerado en régimen elástico, tal y como realizan el resto de autores de la materia.

Las propiedades mecánicas consideradas para la realización de todos los análisis y parte del proceso de validación se corresponden con las publicadas por *Kleemann et al.* [14], *Kato et al.* [16] y *Mathias et al.* [15]⁴. Así mismo, para completar el proceso de validación también se han empleado las recogidas en el artículo de *Lai et al.* [18]. Todas las propiedades mecánicas empleadas fueron medidas directamente de forma experimental por los autores, los cuales trataron de recoger el comportamiento ortótropo de la capa porosa de la forma más rigurosa posible ante la falta de normativa existente al respecto. Entre las publicaciones mencionadas, especialmente relevante son los datos presentados por *Kleemann et al.*, ya que recogen las propiedades mecánicas de distintos tipos de capas porosas atendiendo a su proceso de fabricación. Por el contrario, el estudio realizado por *Lai et al.* se limita a presentar las propiedades ortótropas de un material compuesto de papel de carbono, del cual no se conoce ni su proceso de fabricación ni su nombre comercial⁵. Por este motivo, en la descripción general que aquí se pretende, nos centraremos exclusivamente en los datos de *Kleemann et al.* más las aportaciones recogidas en los artículos de *Kato et al.* y *Mathias et al.*, dejando la exposición de las propiedades de *Lai et al.* para el capítulo de validación del modelo implementado exclusivamente.

Debido a la propia disposición geométrica de las pilas PEM, las propiedades mecánicas necesarias para caracterizar adecuadamente la capa porosa se corresponden con las asociadas a condiciones de deformación plana⁶. Por tanto, para describir del comportamiento ortótropo del material no son necesarios definir los módulos de cortadura fuera del plano, quedando el aspecto de la matriz de rigidez de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x(1 - \nu_{zy}\nu_{yz})\lambda & E_y(\nu_{yx} + \nu_{yz}\nu_{zx})\lambda & E_z(\nu_{zx} + \nu_{yx}\nu_{zx})\lambda & 0 \\ E_y(\nu_{yx} + \nu_{yz}\nu_{zx})\lambda & E_y(1 - \nu_{zx}\nu_{xz})\lambda & E_z(\nu_{zy} + \nu_{xy}\nu_{zx})\lambda & 0 \\ E_z(\nu_{zx} + \nu_{yx}\nu_{zx})\lambda & E_z(\nu_{zy} + \nu_{xy}\nu_{zx})\lambda & E_z(1 - \nu_{yx}\nu_{xy})\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{xy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z = 0 \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

donde

$$\lambda = \frac{1}{1 - (\nu_{yx}\nu_{xy} + \nu_{zy}\nu_{yz} + \nu_{xz}\nu_{zx} + 2\nu_{xy}\nu_{yz}\nu_{zx})} \quad (5.2)$$

De los cuatro procesos de fabricación existentes, el artículo de *Kleemann et al.* expone las propiedades mecánicas de tres de ellos, no considerándose el tejido de fibras de carbono en su estudio. En cualquier caso, teniendo en cuenta que las capas porosas basadas en papel de carbono son las más empleadas en la actualidad, el conocimiento de las propiedades

⁴En las publicaciones de *Kato et al.* y *Mathias et al.* solamente se recogen caracterizaciones del comportamiento de la capa porosa en la dirección del espesor.

⁵Uno de los aspectos más complicados para la elaboración de nuestro modelo ha sido la búsqueda de información sobre las propiedades mecánicas de la capa porosa, ya que en el sector de las pilas de combustible existe un gran hermetismo por parte de los autores para desvelar sus datos.

⁶La discusión de todo lo referente a las condiciones de deformación plana se llevará a cabo en el capítulo destinado a la modelización del problema.

de este tipo de materiales se ha considerado suficiente en este proyecto. De este modo, las propiedades presentadas en la primera columna de las figuras se corresponden con las de una capa porosa de papel de carbono normal (TGP-H-060 de *Toray*), la segunda a una fabricación por vía seca (Roll-Good A) y la tercera y la cuarta a una producción por vía húmeda (Roll-Good B y C). A continuación se describen los valores de los distintos parámetros asociados a cada uno de estos materiales, aunque en nuestro estudio solamente hemos empleado los datos pertenecientes al TGP-H-060, ya que es uno de los más empleados en la actualidad y del que disponemos datos para poder validar nuestro modelo.

Módulo elástico en la dirección del espesor, E_y (Ensayo a compresión)

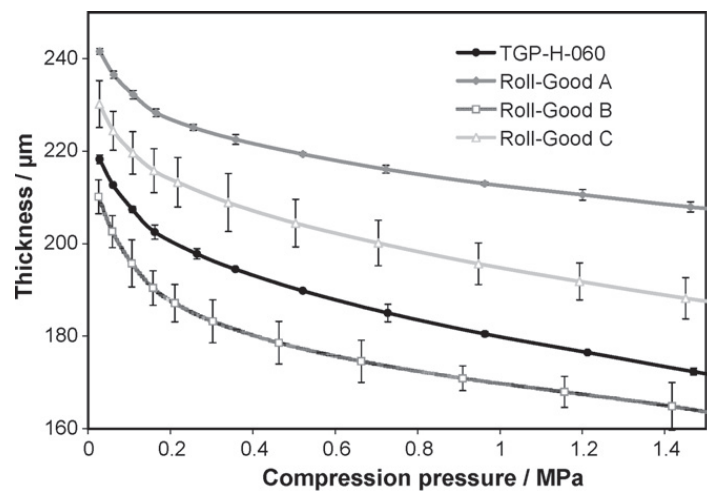


Figura 5.8: Variación del espesor de la capa porosa en función de la compresión ejercida para diferentes tipos de materiales. [14]

Como se puede ver en la fig. 5.8, todos los materiales muestran un comportamiento no lineal con un endurecimiento progresivo a medida se les comprime en la dirección del espesor. Este fenómeno se puede explicar por la disminución de la porosidad y el aumento de los puntos de contacto entre fibras dentro del GDL durante el proceso de compresión.

La implementación de la respuesta variable en la dirección del espesor ha resultado especialmente complicada, ya que para tenerla en cuenta ha sido necesario emplear una subrutina en la que se recoja la dependencia del módulo elástico con la deformación. Por este motivo, a partir de la curva presentada por *Kleemann et al.*, se ha determinado su correspondiente curva tensión-deformación. El cálculo de ésta se ha realizado en términos verdaderos y no ingenieriles, ya que las deformaciones que se alcanzan en el problema tratado son bastante elevadas y es más riguroso hacerlo de este modo. Para ello, se ha asumido que la tensión de la curva de *Kleemann et al.* es verdadera⁷ y se ha calculado la deformación verdadera a partir de la reducción de espesor asociada a cada valor de tensión. A modo ilustrativo también se muestra la curva ingenieril para dejar claras las diferencias existentes entre estos dos parámetros (ver fig. 5.9).

⁷Debido a que el módulo de Poisson de estos materiales es aproximadamente cero, las variaciones de la superficie transversal a la dirección del espesor se pueden considerar despreciables.

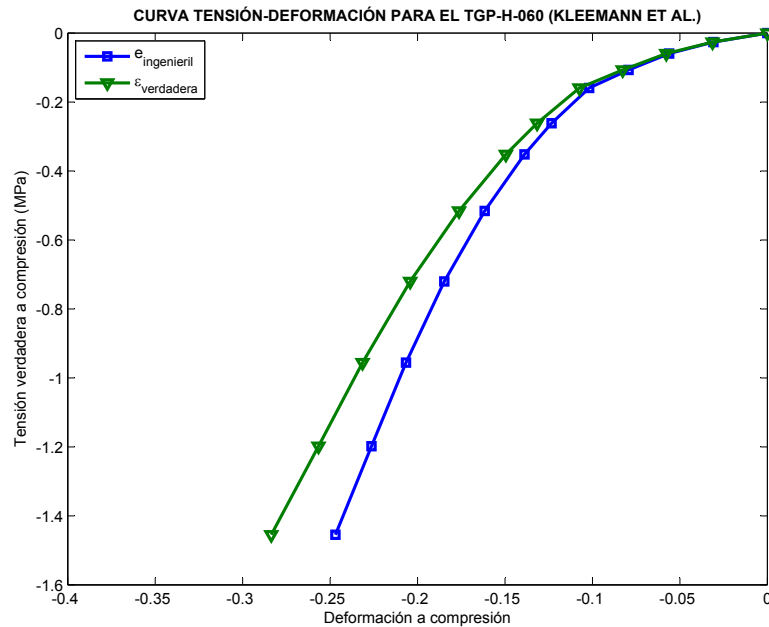


Figura 5.9: Curva tensión-deformación del TGP-H-060 obtenida a partir de los datos de *Kleemann et al.*

En la fig. 5.9 se aprecia que el rango de deformaciones llega aproximadamente hasta el 30 por ciento, un valor elevado para las aplicaciones convencionales, pero no tanto para las que se producen en el ensamblaje de las pilas de combustible. De hecho, en la validación del modelo hubo problemas, ya que las deformaciones que se alcanzaban para las sollicitaciones aplicadas superaban este rango y se desconocía el comportamiento de la curva tensión-deformación en esa zona. Para salvar esta dificultad se recurrió al artículo de *Kato et al.*, en el que se recoge la curva tensión-deformación hasta deformaciones más elevadas para un material de la misma gama que el TGP-H-060, aunque con un espesor un poco mayor, el TGP-H-090 (ver fig. 5.10).

De este modo, con el objetivo de conocer el comportamiento del material en todo el dominio, se optó por solapar ambas curvas en una sola, pudiendo recoger adecuadamente la evolución en el rango de bajas deformaciones con la curva de *Kleemann et al.* y en el de altas con la de *Kato et al.* Sin embargo, la unión de ambas curvas no era adecuada, por lo que se acudió a la publicación de *Mathias et al.*, donde está recogida otra curva tensión-deformación del TGP-H-060 a bajas deformaciones (ver fig. 5.11). Entre las curvas presentadas por *Mathias et al.* para el papel de carbono se tomó la que está situada más a la izquierda, pues es la que se corresponde con la carga inicial del material. El resto de curvas son debidas a los ciclos de histéresis que suelen presentar este tipo de materiales, temática sobre la que no se ha profundizado en la elaboración de este proyecto. Como se puede ver en la fig. 5.12, donde se han representado todas las curvas disponibles para el TGP-H-060⁸, la de *Mathias et al.* se aproxima más a la de *Kato et al.*, permitiendo un

⁸En las curvas tensión-deformación de *Mathias et al.* y *kato et al.*, la tensión se ha considerado verdadera y la deformación ingenieril, habiendo sido necesario determinar la deformación verdadera asociada a cada valor de ésta.

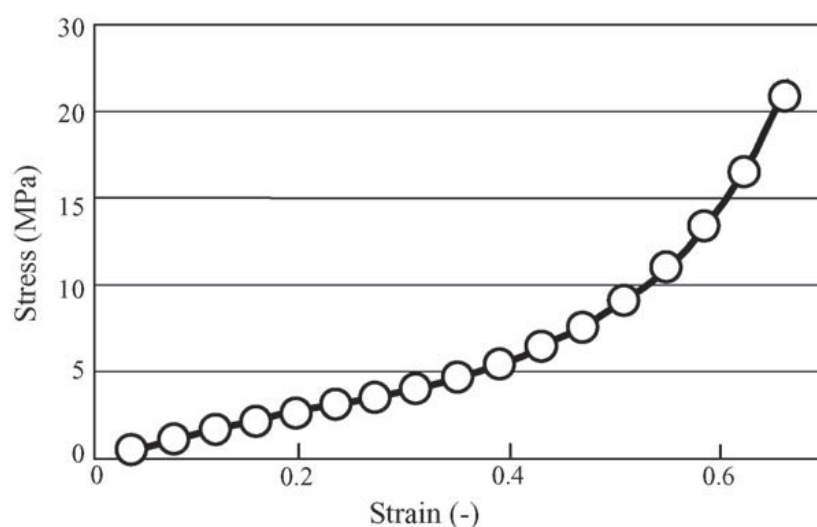


Figura 5.10: Curva tensión-deformación del TGP-H-090 recogida por *Kato et al.* [16]

mejor ajuste de la curva correspondiente al módulo elástico.⁹ Conviene dejar claro que para el propósito del proyecto esta solución se ha dado como buena, teniendo en cuenta que el proceso de validación así lo ha ratificado. Sin embargo, en investigaciones futuras sería recomendable tratar de buscar curvas en las que se recoja con precisión el comportamiento en un rango de deformaciones amplio y comprobar si el procedimiento de ajuste aquí empleado es válido o no. Así mismo, el conocimiento detallado de los ciclos de histéresis de estos material es interesante si la pila se ensambla distintas veces a lo largo de su vida en servicio.

Módulo elástico dentro del plano, E_x y E_z (Ensayo a flexión)

El módulo elástico dentro del plano varía apreciablemente entre los diferentes tipos de capas porosas (ver fig. 5.13). Mientras el GDL de fibras de carbono presenta un módulo en torno a los 10 GPa, el resto de materiales presentan valores un orden de magnitud menores. Además, la gran mayoría de los materiales muestran ciertas diferencias en el valor del módulo elástico en función de la dirección considerada dentro del plano, especialmente en el caso del TGP-H-060. Como ya se ha comentado, este hecho se debe a la presencia de una dirección preferente de alineamiento de las fibras en el proceso de fabricación.

En comparación con los valores existentes en la dirección del espesor se puede ver que el módulo elástico en el plano del material es muy superior (gigapascuales frente a megapascuales). Este resultado es lógico, ya que al estar las fibras dispuestas en una estructura 2-D, el efecto de éstas hace que el comportamiento del material dentro de su plano sea mucho más rígido que en la dirección transversal a éste, donde la porosidad del material domina su respuesta estructural.

⁹El ajuste de la curva de *Mathias et al.* y la de *Kato et al.* en términos del módulo de elasticidad frente a la deformación está expuesta en el capítulo dedicado a la modelización del problema.

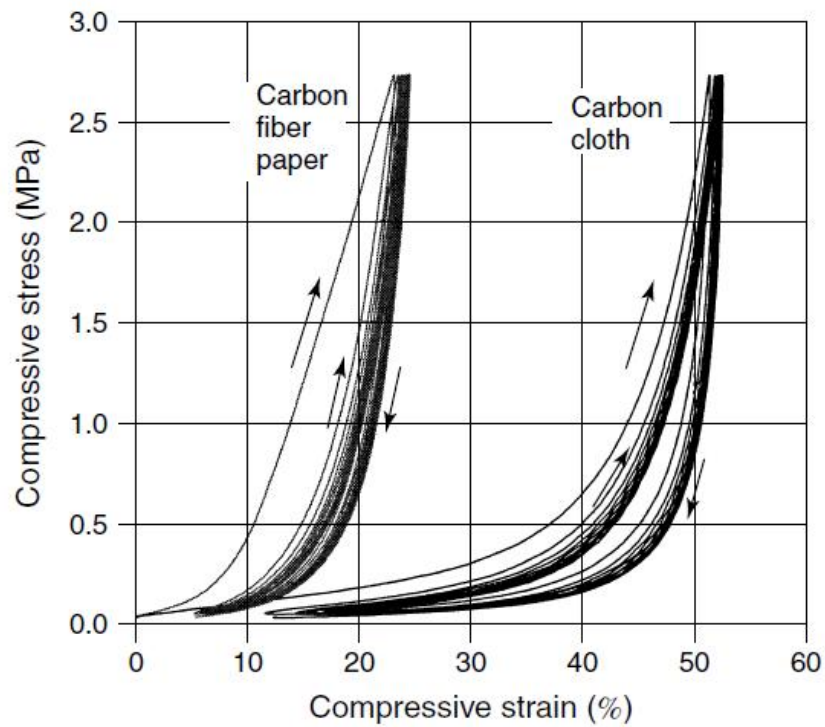


Figura 5.11: Curva tensión-deformación del TGP-H-060 publicada por *Mathias et al.* [15]

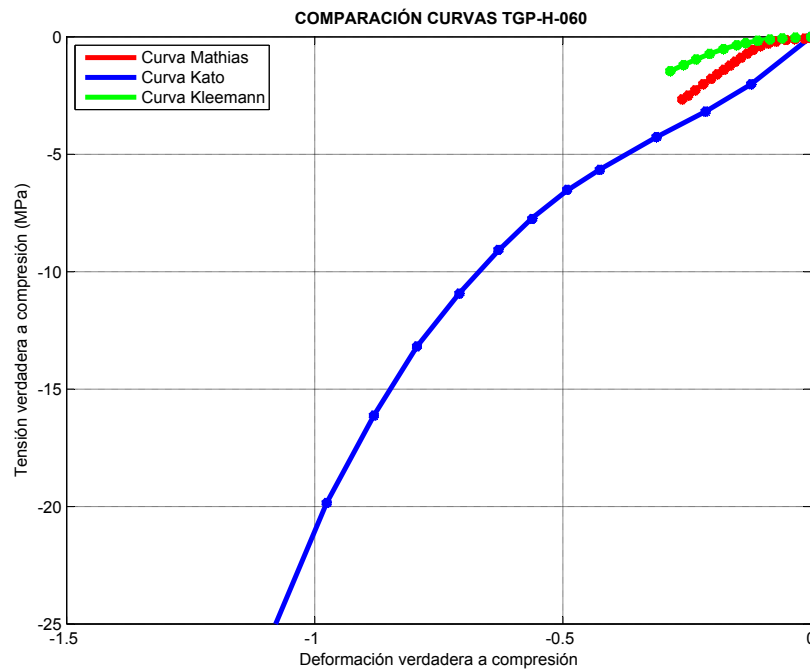


Figura 5.12: Comparativa de las curvas tensión-deformación disponibles para la modelización del TGP-H-060.

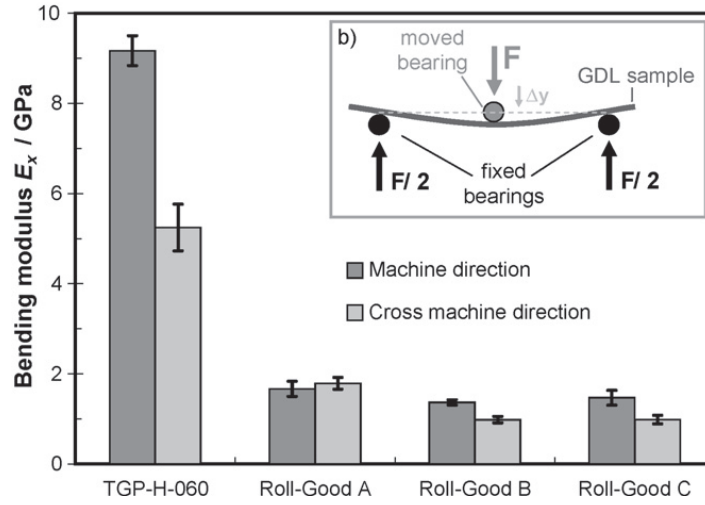


Figura 5.13: Módulo elástico dentro del plano del material para diferentes tipos de capas porosas. [14]

Coefficiente de Poisson, ν_{xy} , ν_{xz} , ν_{yz} y sus complementarios (Ensayo de compresión)

Los coeficientes de Poisson de este tipo de materiales pueden asumirse a todos los efectos iguales a cero. Este comportamiento se debe a su microestructura porosa, la cual provoca que las variaciones dimensionales experimentadas cuando son comprimidos se traduzcan, prácticamente en su totalidad, en reducir el volumen de los poros sin que el material experimente deformaciones transversales.

Módulo de cortadura, G_{xy} (Ensayo a cortadura)

Los valores para el módulo de cortadura varían entre 5 y 12 MPa para los papeles fabricados tanto por vía húmeda como seca, mientras que el del clásico papel de carbono TGP-H-060 es considerablemente más alto, alcanzando un valor en torno a los 20 MPa (ver fig. 5.14). Por tanto, este material resulta más rígido, deformándose menos ante estados tensionales tangenciales.

Al igual que sucedía con el módulo de elasticidad en el plano, dependiendo de cual sea la disposición de las direcciones máquina y su transversal dentro de la pila, la magnitud del módulo a cortadura es diferente. En este sentido cabe resaltar el pequeño cambio existente para el TGP-H-060 comparado con la importante variación que se observaba anteriormente.

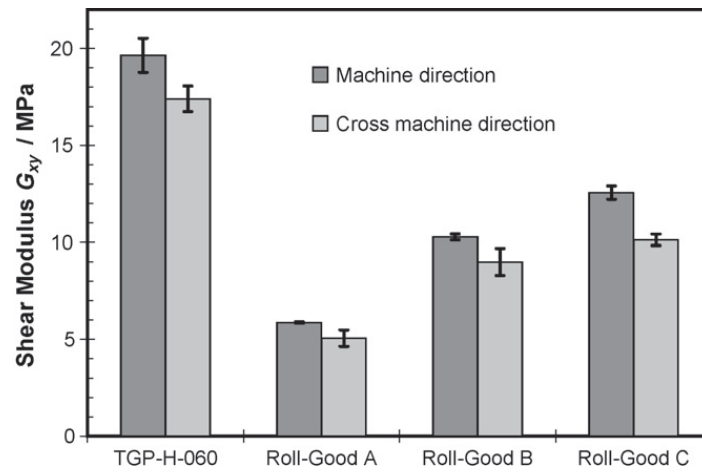


Figura 5.14: Módulo de cortadura G_{xy} para diferentes tipos de capas porosas. [14]

5.2 Plato bipolar

5.2.1 Materiales

A diferencia de la capa porosa, donde el material empleado para su fabricación es muy particular y exclusivo de la tecnología de las pilas PEM, para los platos bipolares se suelen emplear materiales más comunes. Convencionalmente se fabrican de grafito con canales mecanizados por fresado. Sin embargo, los platos bipolares de grafito son frágiles y el proceso de fresado es tedioso y caro, por lo que actualmente se están estudiando activamente otros materiales y conceptos de diseño. En concreto, los platos metálicos están ganando mucha atención debido a sus ventajas para la fabricación en masa, su elevada conductividad eléctrica y térmica y su rigidez mecánica, permitiendo fabricar platos más finos (menores a 1 mm) y stacks compactos y ligeros. En contra, los platos metálicos se corroionan fácilmente cuando se exponen a las condiciones ambientales de operación típicas de las pilas de combustible (pH de 2 a 4 y temperaturas de 60 a 80 grados centígrados). Los iones metálicos producidos por la corrosión del plato metálico pueden difundirse dentro de la pila contaminando el CL y la membrana. Para solucionar estos problemas, el plato metálico se debe someter a un tratamiento térmico, lo que aumenta su resistencia óhmica. Diferentes ideas se han propuesto para dar solución a este inconveniente, como por ejemplo la dispersión de inclusiones metálicas con conductividades eléctricas muy altas sobre una base de acero inoxidable, más la aplicación posterior de una capa oxidada. Esto previene la corrosión a la vez que establece una vía eléctrica para garantizar una buena conductividad eléctrica y térmica.

5.2.2 Propiedades mecánicas

Aunque los platos bipolares se pueden fabricar tanto de grafito como de materiales metálicos, tales como el acero o el aluminio, las propiedades mecánicas que se han empleado en el proyecto se corresponden con las del primero. De cualquier modo, en el problema mecánico que nos ocupa, la consideración de un tipo de material u otro es indiferente,

ya que en comparación con la capa porosa y las sollicitaciones de ensamblaje aplicadas, los platos bipolares tanto de grafito como de metal se comportan como componentes extremadamente rígidos que no sufren deformación alguna. Al comparar los módulos elásticos de ambos materiales se puede comprobar que en el caso de la capa porosa su valor en la dirección del espesor está en torno a los 10 MPa, mientras que el de los platos bipolares se encuentra en el rango de los GPa. Así mismo, las presiones aplicadas no son demasiado altas, ya que su único objetivo es garantizar el contacto entre los distintos componentes de la pila, siendo su efecto totalmente despreciable sobre los platos bipolares.

Tendiendo en cuenta que el comportamiento del grafito es isótropo y que su respuesta se produce exclusivamente en régimen elástico, las propiedades utilizadas para caracterizar este material han sido las siguientes:

- Módulo de elasticidad: 10 *GPa*
- Coeficiente de Poisson: 0,25

Capítulo 6

Modelización

El aspecto más relevante del modelo elaborado para el estudio realizado lo ha constituido el comportamiento mecánico de la capa porosa. Para definir sus propiedades ortótropas con módulo de elasticidad variable en una de las direcciones se ha empleado la subrutina UMAT, implementada en el lenguaje de programación *FORTRAN*.

A parte de estos aspectos particulares del problema, para elaborar el modelo numérico ha sido necesario incorporar todas aquellas consideraciones típicas en la formulación de cualquier problema mecánico, tales como condiciones de contorno, cargas mecánicas básicas (presiones y desplazamientos impuestos), contactos entre componentes, comportamientos comunes de materiales (elasticidad isótropa), etc. Así mismo, como es práctica habitual en los análisis FEM, para llevar a cabo las simulaciones se ha realizado un análisis de sensibilidad con el objetivo de determinar el tamaño de malla característico de nuestro problema, es decir, el tamaño de los elementos a partir del cual la solución obtenida ya no varía apreciablemente.

A lo largo del presente capítulo analizaremos todos y cada uno de todos estos aspectos en detalle, explicando y justificando técnicamente las elecciones que se han considerado en la elaboración del modelo para reflejar de forma realista la respuesta estructural de las pilas PEM durante el proceso de ensamblaje.

6.1 Descripción general

6.1.1 Geometría

Las pilas de combustible poseen una estructura tridimensional compleja. Sin embargo, debido a sus dimensiones y el carácter repetitivo de su geometría es posible simplificar el dominio empleado en las simulaciones, siendo solamente necesario examinar el comportamiento bidimensional de una porción de la pila para reflejar su comportamiento global. El proceso conceptual simplificador que se suele llevar a cabo en la simulación de este tipo de dispositivos, tal y como se muestra en la fig. 6.1, es el siguiente:

1. *Stack a celda unidad*: Teniendo en cuenta que un stack está compuesto por una sucesión continuada de celdas dispuestas en serie en la que todas ellas son iguales, se puede reducir el estudio global de la pila al de una de sus muchas celdas.

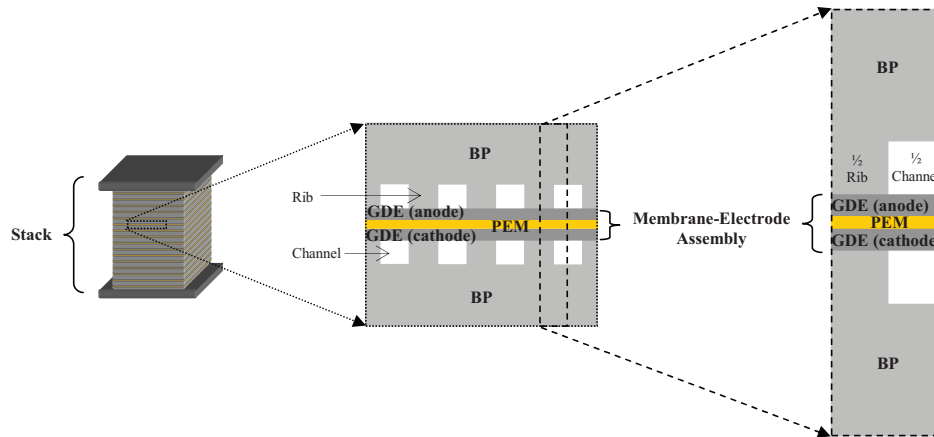


Figura 6.1: Esquema del proceso de simplificaciones geométricas adoptadas para la implementación del modelo. [30]

2. *Tridimensional a bidimensional*: Una vez centrados en el comportamiento de una sola celda, dado que tanto la geometría de la pila como el estado de cargas en dirección longitudinal son constantes y asumiendo un estado de deformación plana, el problema tridimensional queda simplificado al estudio de una sola sección transversal.
3. *Sección transversal a porción repetitiva costilla-costilla*: Dentro de una sección transversal, a consecuencia del patrón repetitivo canal-costilla, el dominio se restringe al de la distancia existente entre el plano de simetría de dos costillas consecutivas.
4. *Porción repetitiva entre costillas a patrón canal-costilla*: Finalmente, dada la simetría de la porción anterior, el problema queda confinado a la región comprendida entre el plano de simetría de una costilla y el del canal adyacente.

En la sección dedicada a las condiciones de contorno examinaremos en detalle estas consideraciones, ya que aunque en las publicaciones específicas sobre pilas PEM se suelen asumir sin ningún tipo de justificación, desde el punto de vista didáctico y académico de este proyecto resulta interesante discutir en profundidad la validez de estas hipótesis.

La fig. 6.2 muestra la geometría correspondiente al caso de referencia empleado en el capítulo de análisis de resultados. Como se puede observar, las dimensiones del dominio estudiado son muy pequeñas, encontrándose todas las longitudes en el orden de las décimas de milímetro. Además, hay que destacar que en las simulaciones no se ha representado la membrana, ya que la capa porosa es mucho más flexible que ésta, pudiéndose asumir que toda la deformación se concentra sobre la misma.

Los valores adoptados corresponden a los de un plato bipolar con canales y costillas de 1 mm de ancho y una capa porosa de 190 micrómetros de espesor. También se ha introducido un radio de acuerdo en la esquina inferior del plato bipolar de 40 micrómetros para representar de forma aproximada la curvatura resultante en los vértices del plato bipolar tras el proceso de fresado al que son sometidos cuando se inscriben los canales. En

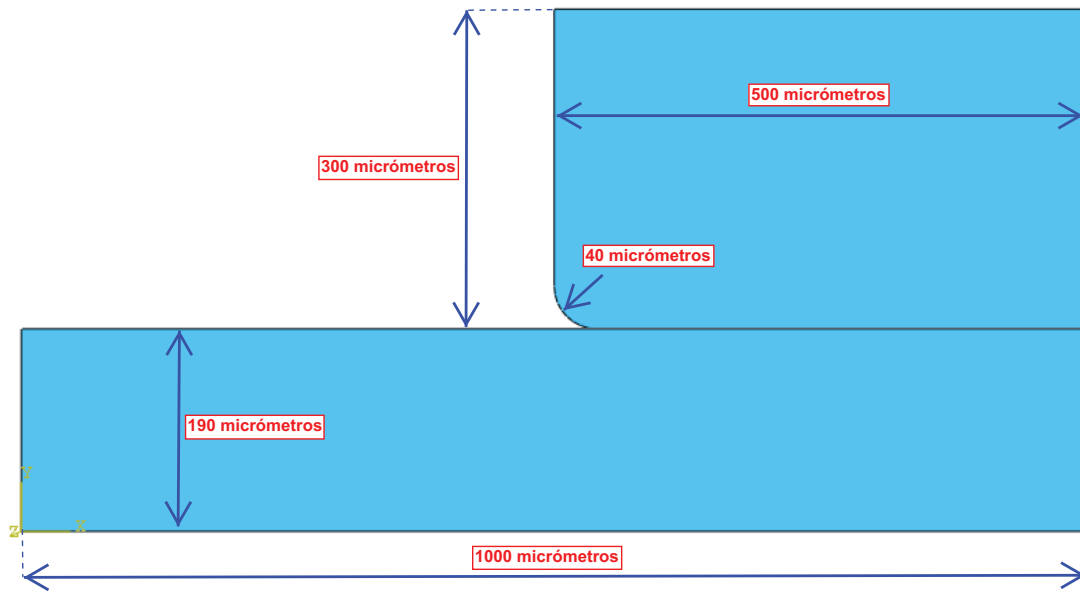


Figura 6.2: Geometría del modelo de referencia.

cualquier caso, como veremos en el posterior análisis paramétrico, su efecto es exclusivamente local, no viéndose afectada la solución en zonas suficientemente alejadas. El grosor escogido para la capa porosa pertenece al modelo TGP-H-060 fabricado por *Toray*, que ha sido el seleccionado para llevar a cabo el estudio y parte de la validación. Respecto al plato bipolar hay que destacar que aunque en la realidad posee una estructura continua, en las simulaciones efectuadas solo se ha representado la zona de la costilla, ya que es la única región que entra en contacto con la capa porosa durante el ensamblaje y, por tanto, posee interés desde el punto de vista mecánico. Así mismo, la dimensión de la costilla en la dirección perpendicular a la capa porosa no coincide con la que le correspondería en la práctica, habitualmente en el orden de los milímetros, ya que debido a la ínfima deformación que sufre el rígido plato bipolar, resulta totalmente indiferente que ejerzamos presión con un plato de mayor o menor altura. Gracias a la eliminación de estas zonas carentes de valor, el tiempo de cálculo se consigue reducir considerablemente.

6.1.2 Contacto

En el modelo ha sido necesario incluir la interacción existente entre el plato bipolar y la capa porosa. Para ello, se ha implementado en *Abaqus* un contacto situado entre las superficies de estos dos elementos (ver fig. 6.3). La formulación seleccionada ha sido con pequeño deslizamiento (*small sliding*) entre superficies, ya que los movimientos tangenciales que se pueden llegar a producir entre ambos componentes son prácticamente inexistentes. Además, se ha considerado un coeficiente de rozamiento de 0,2 para tener en cuenta la fricción existente.

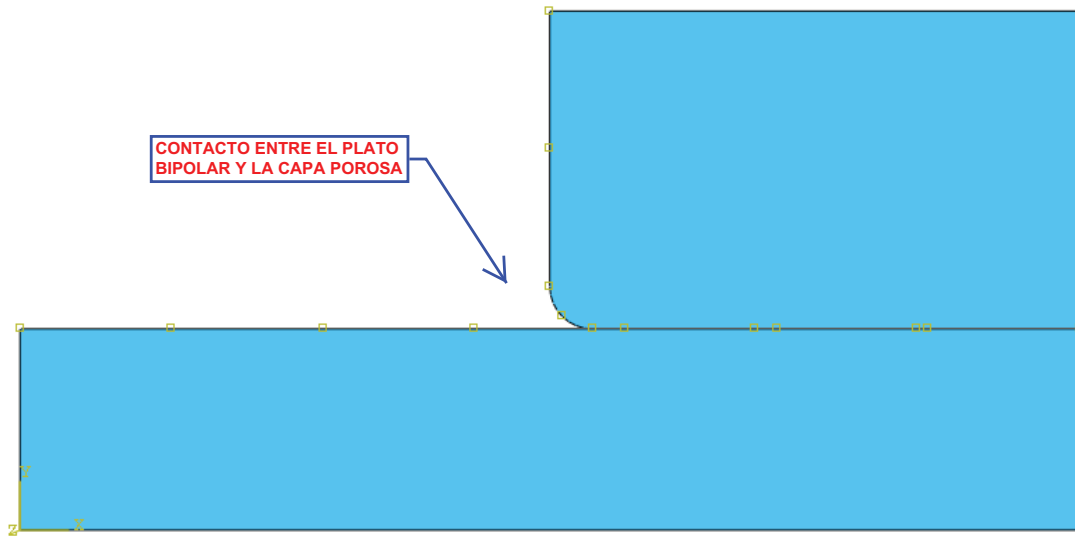


Figura 6.3: Disposición de la condición de contacto entre el plato bipolar y la capa porosa.

6.1.3 Carga

El ensamblaje de las pilas PEM se realiza a través de una serie de tornillos distribuidos a lo largo de su contorno (ver fig. 6.4), que provocan un desplazamiento igualmente repartido entre las distintas celdas que componen el stack. En primera aproximación, teniendo en cuenta que el objetivo de la presión ejercida por los tornillos es garantizar el contacto entre los distintos componentes y que cada celda posee una junta cuyo módulo de elasticidad es muy elevado (en el orden de los GPa), se puede asumir que la capa porosa se comprime en la zona de la costilla hasta que la MEA alcanza el mismo espesor de la junta. En la fig. 6.5 se muestra esquemáticamente esta situación. De este modo, la compresión de ensamblaje en las simulaciones llevadas a cabo se ha modelizado a través de un desplazamiento impuesto en la superficie superior del plato bipolar, tal y como se muestra en la fig. 6.6. La magnitud de los desplazamientos suele ser elevada para las dimensiones tratadas en nuestro problema, produciéndose deformaciones muy altas de la capa porosa en la zona de la costilla, habitualmente en el rango del 20 al 50 por ciento. En el modelo se han tomado como referencia estos valores y se ha forzado a que los desplazamientos fuesen tales que la deformación sufrida por la capa porosa se situase dentro de este intervalo. Por ejemplo, para lograr una deformación del 50 por ciento en una capa porosa de 190 micrómetros de espesor, se ha impuesto un desplazamiento de 95 micrómetros.

En la literatura relacionada con el fenómeno de la compresión no homogénea existe bastante dispersion en cuanto a la forma de modelizar el proceso de ensamblaje. Por un lado, están los autores que simplemente imponen una presión sobre el plato bipolar y, por otro, los que como se ha considerado en el proyecto, consideran más realista forzar a que el plato bipolar se desplace verticalmente una cierta distancia. Por este motivo, aunque en el estudio paramétrico se ha empleado el sistema de carga aquí descrito, en el capítulo de validación ha sido necesario modelizar la carga como una presión para poder comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros investigadores. De cualquier modo, hay que destacar que la sollicitación a través de un desplazamiento impuesto resulta más rig-

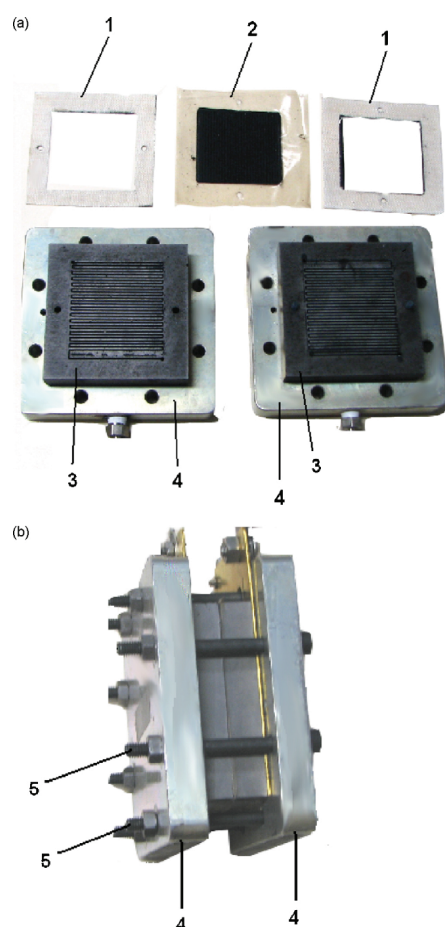


Figura 6.4: Imagen real del ensamblaje de una pila de combustible. 1-Juntas, 2-MEA, 3-Platos bipolares de grafito, 4-Platos de cierre de acero, y 5-Tornillos. [27]

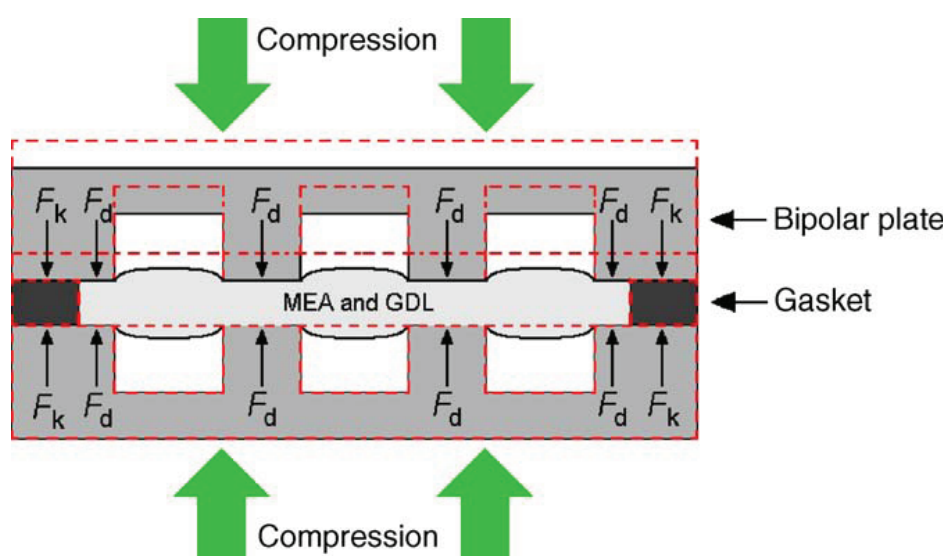


Figura 6.5: Esquema de la situación existente tras el ensamblaje de la pila. [10]

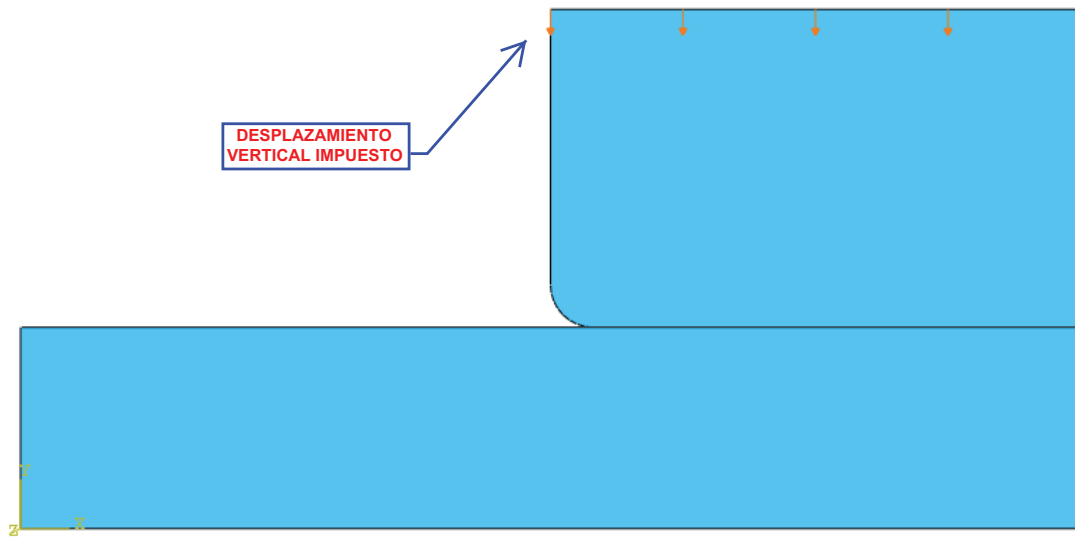


Figura 6.6: Disposición de la carga de ensamblaje en el modelo.

urosa, ya que la presión ejercida sobre la capa porosa depende del espesor de las juntas y es diferente de la presión ejercida sobre la globalidad de la pila, siendo complicado correlacionar cualquier resultado expresado en función de la presión que recae sobre la capa porosa con la actuante sobre toda la pila. De hecho, el espesor de la capa porosa comprimida bajo la costilla hasta el de la junta y el espesor aproximadamente no comprimido en los canales son los únicos parámetros que uno puede controlar en las aplicaciones reales.

6.1.4 Condiciones de contorno

A lo largo de esta sección analizaremos en profundidad las distintas condiciones de contorno que se han considerado en el modelo (ver fig. 6.7). Además, con el objetivo de validar la hipótesis de deformación plana que se suele emplear en la caracterización del problema analizado, al final de este apartado se expondrá brevemente la solución obtenida en una simulación efectuada con un modelo tridimensional.

Condiciones de contorno a lo largo de una sección transversal (dirección x)

Como ya se comentó cuando se describió el dominio geométrico empleado en las simulaciones, de toda la sección transversal que compone una celda del stack hemos reducido nuestro análisis a la porción situada entre el plano de simetría de un canal y una costilla. Por tanto, resulta necesario introducir en nuestro modelo alguna condición de contorno que refleje el hecho de que nuestra región no está aislada sino que en realidad esta rodeada de otras muchas regiones como ella.

Generalmente, los autores de la materia asumen condiciones de simetría tanto para el borde izquierdo como para el derecho de esta porción, es decir, imponen que los desplazamientos en x justo en medio de la costilla y del canal son iguales a cero. En nuestro modelo también hemos adoptado estas condiciones de frontera. Sin embargo, para tratar

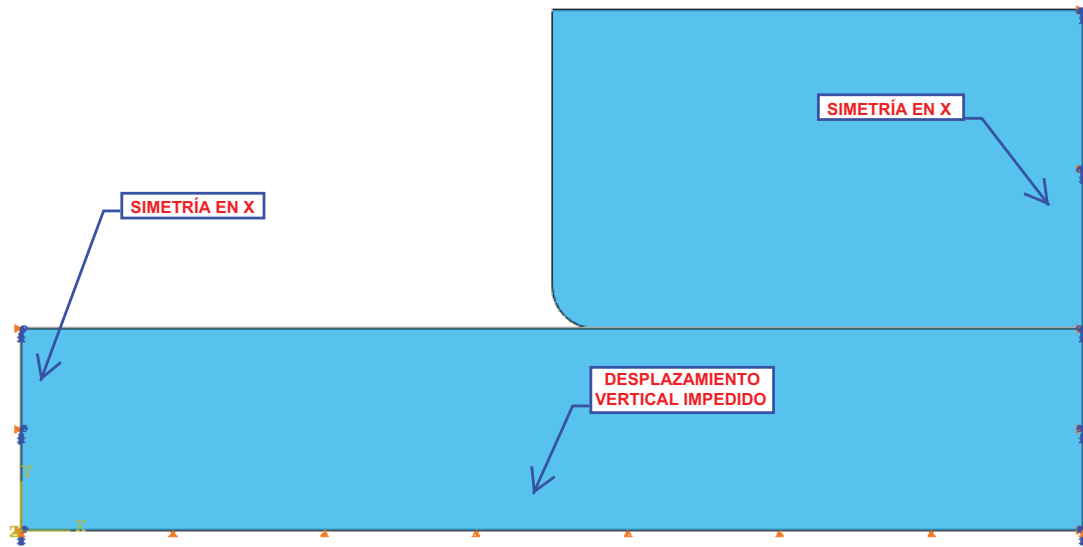


Figura 6.7: Disposición de las condiciones de contorno en el modelo.

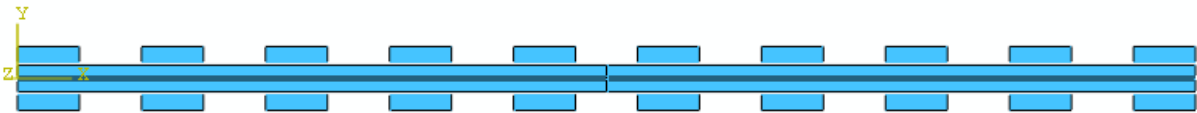


Figura 6.8: Modelo implementado para la comprobación de la condiciones de simetría en dirección x.

de justificar esta elección, se ha llevado a cabo una simulación donde se han considerado múltiples canales y costillas a lo largo de la sección transversal de una pila. El esquema del modelo implementado para estas simulaciones se puede ver en la fig. 6.8, donde la longitud total de la sección considerada es de 19 mm, siendo la anchura de los canales y las costillas igual a 1 mm¹.

La comprobación de la hipótesis de simetría se ha realizado a través de la fig. 6.9, en la que está representada la evolución de los desplazamientos en dirección x a lo largo de toda la sección transversal de la pila para distintas cargas de ensamblaje². Como se puede apreciar, existe una periodicidad en los desplazamientos, verificándose siempre que en el centro de los canales y las costillas son iguales a cero independientemente del desplazamiento impuesto para modelizar el ensamblaje. La aparición de este fenómeno se puede explicar debido a la geometría repetitiva del plato bipolar, que fuerza a que el material se deforme de forma continuada siguiendo un patrón de simetría en dirección x, cuya longitud característica es igual a la distancia entre el centro de una costilla y un canal.

¹En las simulaciones llevadas a cabo también se ha incorporado la membrana, asignándole un módulo elástico de 200 MPa y un espesor de 50 micrómetros.

²Los desplazamientos mostrados se corresponden con los del plano de simetría de la MEA, habiéndose verificado en el laboratorio computacional, que el comportamiento es el mismo a alturas diferentes.

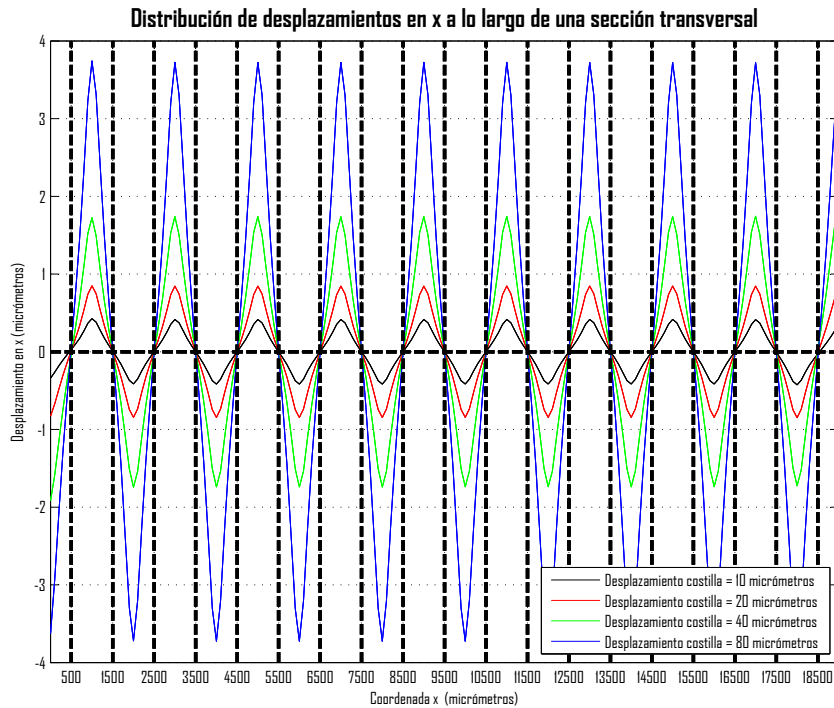


Figura 6.9: Desplazamientos en x a lo largo de toda la sección transversal de una pila para distintas cargas aplicadas.

Condiciones de contorno en la dirección del stack (Dirección y)

Como se comentó anteriormente, al realizar el ensamblaje, el desplazamiento global impuesto por los tornillos se traduce en una deformación que se reparte por igual entre cada una de las celdas del stack. De este modo, el estudio de la deformación sufrida por cada una de las celdas resulta equivalente a imponer que el desplazamiento que se aplica sobre cada celda es igual al valor del desplazamiento global dividido entre el número de celdas, e imponer que el desplazamiento en dirección vertical está impedido en la superficie inferior del plato bipolar que limita a la celda en su cara más alejada respecto a aquella donde se ejerce la carga.

Concretamente, dentro de cada una de las celdas, la deformación se concentra exclusivamente en la *MEA*, ya que los platos bipolares son mucho más rígidos que ésta y actúan a todos los efectos como sólidos indeformables. Así mismo, teniendo en cuenta que la *MEA* está constituida por dos capas porosas y una membrana (situada en medio), se puede asumir que toda la deformación recae sobre las primeras, pues éstas son considerablemente más flexibles que la membrana. En base a lo expuesto, al implementar el modelo, donde únicamente nos interesa el comportamiento de la capa porosa, las condiciones de contorno consideradas en la dirección del stack se han limitado a restringir los desplazamientos en y a lo largo de toda la superficie inferior de la capa porosa.



Figura 6.10: Modelo implementado para la comprobación de las condiciones de deformación plana dentro de la pila.

Comprobación de la hipótesis de deformación plana

Un pequeño estudio que se ha llevado a cabo al margen de la propia implementación del modelo empleado en nuestro estudio, ha consistido en la definición de una geometría 3-D típica de una pila de combustible para comprobar la validez de la hipótesis de deformación plana dentro de la pila. La representación esquemática del modelo realizado se muestra en la fig. 6.10. Las dimensiones consideradas han sido de 20 mm en la dirección longitudinal de la pila (eje Z) y 19 mm en la dirección transversal (eje X), así mismo el ancho de los canales y las costillas es el mismo e igual a 1 mm³.

Para verificar las condiciones de deformación plana, en la fig. 6.11 se encuentran representadas las evoluciones de las dos deformaciones tangenciales fuera del plano (LE13 y LE23), así como de la normal (LE33) a lo largo de toda la pila para distintas cargas de ensamblaje. Como se puede ver, salvo en los bordes, donde los valores de éstas variables crecen sustancialmente, el resto de la pila posee un valor que se puede asumir a todos los efectos igual a cero. A pesar de que la longitud fuera del plano y la transversal de la pila son semejantes, la existencia de condiciones de deformación plana se debe a que la longitud característica del problema en esta última dirección es igual a la distancia entre los planos de simetría de un canal y una costilla, siendo esta dimensión mucho menor que la longitudinal.

³Al igual que en las simulaciones efectuadas para comprobar la simetría existente en dirección x, en este modelo también se ha considerado la membrana (modulo elástico de 200 MPa y espesor de 50 micrómetros). Así mismo, los valores presentados se corresponden con los del plano medio de la MEA, habiéndose obtenido tendencias semejantes a otras alturas.

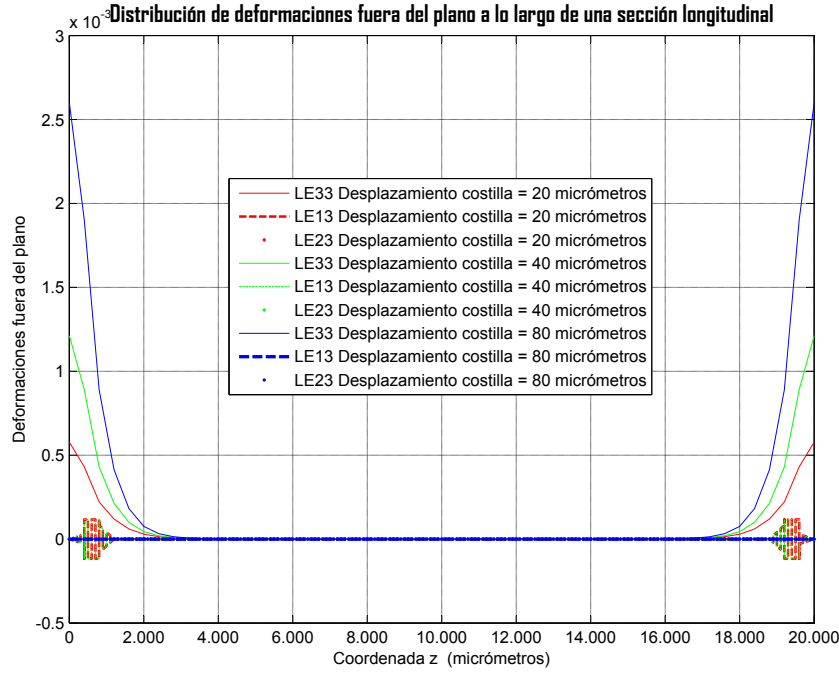


Figura 6.11: Deformaciones tangenciales (LE13 y LE23) y normal (LE33) a lo largo de la pila para diferentes cargas ejercidas.

6.1.5 Materiales

Las propiedades mecánicas implementadas para el plato bipolar y la capa porosa se corresponden con las descritas en el capítulo anterior. En el plato bipolar se han considerado las propiedades isotrópicas del grafito, mientras que para la capa porosa se han tenido en cuenta las propiedades ortótropas no lineales del papel de carbono.

Sin lugar a dudas, una de las labores más difíciles de todo el proyecto ha sido la modelización del peculiar comportamiento presentado por la capa porosa. Concretamente, la variabilidad del módulo de elasticidad de este material en la dirección del espesor nos ha obligado a implementar su modelo constitutivo a través de una subrutina programada en *FORTRAN*. La subrutina empleada ha sido la UMAT, habilitada por *Abaqus* para la definición de cualquier tipo de comportamiento mecánico. El código está recogido en el apéndice A.

En la implementación de la subrutina UMAT, *Abaqus* proporciona como variable de entrada el tensor de incrementos de deformaciones, teniendo el usuario que proporcionarle como variable de salida el valor actual del tensor de tensiones. Para ello, es necesario programar a lo largo de la subrutina la matriz constitutiva del material, que relaciona el tensor de tensiones con el de deformaciones. En nuestro caso, la matriz constitutiva se corresponde con la de un material ortótropo en condiciones de deformación plana, siendo su formulación la siguiente:⁴

⁴En la matriz constitutiva se han incluido también los términos correspondientes a σ_z , ya que la condición de deformación plana requiere también la definición de estas componentes.

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x(1 - \nu_{zy}\nu_{yz})\lambda & E_y(\nu_{yx} + \nu_{yz}\nu_{zx})\lambda & E_z(\nu_{zx} + \nu_{yx}\nu_{zx})\lambda & 0 \\ E_y(\nu_{yx} + \nu_{yz}\nu_{zx})\lambda & E_y(1 - \nu_{zx}\nu_{xz})\lambda & E_z(\nu_{zy} + \nu_{xy}\nu_{zx})\lambda & 0 \\ E_z(\nu_{zx} + \nu_{yx}\nu_{zx})\lambda & E_z(\nu_{zy} + \nu_{xy}\nu_{zx})\lambda & E_z(1 - \nu_{yx}\nu_{xy})\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{xy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z = 0 \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

donde

$$\lambda = \frac{1}{1 - (\nu_{yx}\nu_{xy} + \nu_{zy}\nu_{yz} + \nu_{xz}\nu_{zx} + 2\nu_{xy}\nu_{yz}\nu_{zx})} \quad (6.2)$$

Además, considerando que todos los módulos de Poisson son cero, debido a la alta porosidad de este tipo de materiales, la matriz anterior se reduce a:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{xy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z = 0 \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

obteniéndose un comportamiento del material totalmente desacoplado entre las distintas direcciones de ortotropía⁵.

Una vez definido el modelo constitutivo, el siguiente paso ha consistido en ajustar polinómicamente el comportamiento variable del módulo elástico E_y , para poder incorporarlo a la subrutina. En la fig. 6.12 se puede ver el ajuste realizado para el material empleado en nuestro estudio, el TGP-H-060, con las curvas que se comentaron en el capítulo anterior. Se pueden distinguir tres zonas diferentes en el comportamiento del material, una inicial donde la capa porosa se endurece progresivamente, seguida de otra en la que el módulo elástico permanece constante y una final donde éste crece de forma pronunciada. El pequeño valor mostrado por el módulo elástico al comienzo de la curva parece bastante razonable, ya que la porosidad del material es muy elevada y cabe esperar que se deforme con mucha facilidad. Así mismo, el crecimiento acelerado final parece tener que ver con el elevado aumento del número de contactos entre las fibras del material, provocando que éste se rigidice considerablemente. Sin embargo, la existencia de una región central constante es difícil de argumentar, no habiéndose podido encontrar ninguna explicación a este fenómeno en la literatura. En cualquier caso, el objetivo de este proyecto no es

⁵Debido que todas las direcciones resultan desacopladas unas de otras y la existencia condiciones de deformación plana, el modulo de elasticidad en la dirección fuera del plano no juega ningún papel en el problema, siendo las tensiones en esta dirección siempre iguales a cero.

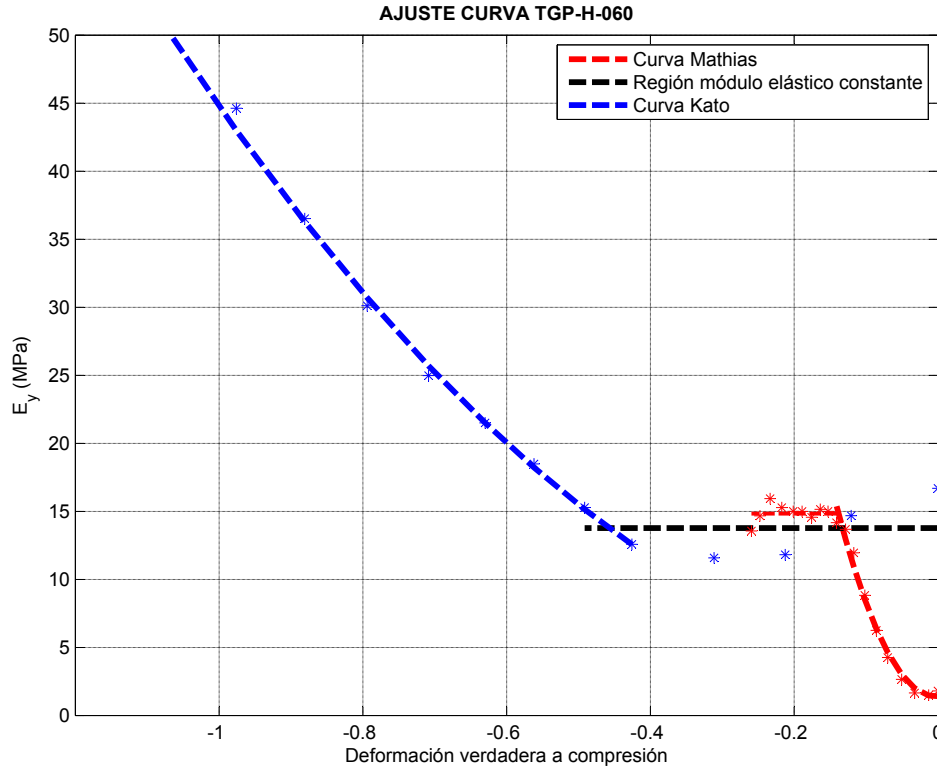


Figura 6.12: Ajuste polinómico a trozos de E_y para el TGP-H-060. Realizado a partir de la derivada numérica de la curva tensión-deformación.

el de profundizar en la física que hay tras el comportamiento de la capa porosa, sino poder modelizar adecuadamente el fenómeno de la compresión no homogénea, recogiendo de la forma más precisa posible las propiedades mecánicas publicadas por otros autores.

Un aspecto importante del comportamiento no lineal de la capa porosa ha sido la dependencia que se detectó entre la solución obtenida y el paso de integración, comprobándose la existencia de un valor umbral de incrementos por debajo del cual la solución no varía significativamente⁶. La medida que se ha empleado para determinar este valor umbral ha sido la intrusión en el canal, definida como la diferencia entre el desplazamiento que experimenta la zona del canal y la costilla, es decir, la altura del montículo que se puede observar en la fig. 6.13.

El estudio realizado se muestra en la fig. 6.14, apreciándose que a partir de unos 100 incrementos, *Abaqus* es capaz de recoger perfectamente la variación de la curva tensión-deformación de la capa porosa en dirección vertical.

⁶Cuando el paso de integración es demasiado alto, *Abaqus* no es capaz de llamar a la subrutina un número de veces adecuado como para recoger el comportamiento variable del módulo elástico E_y .

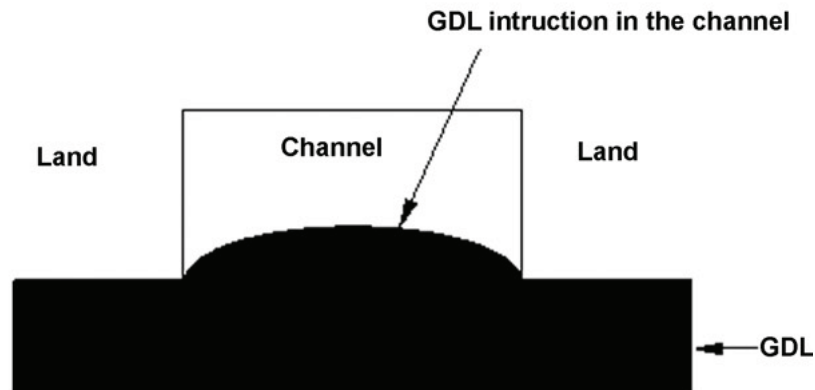


Figura 6.13: Esquema de la intrusión parcial formada en los canales. [36]

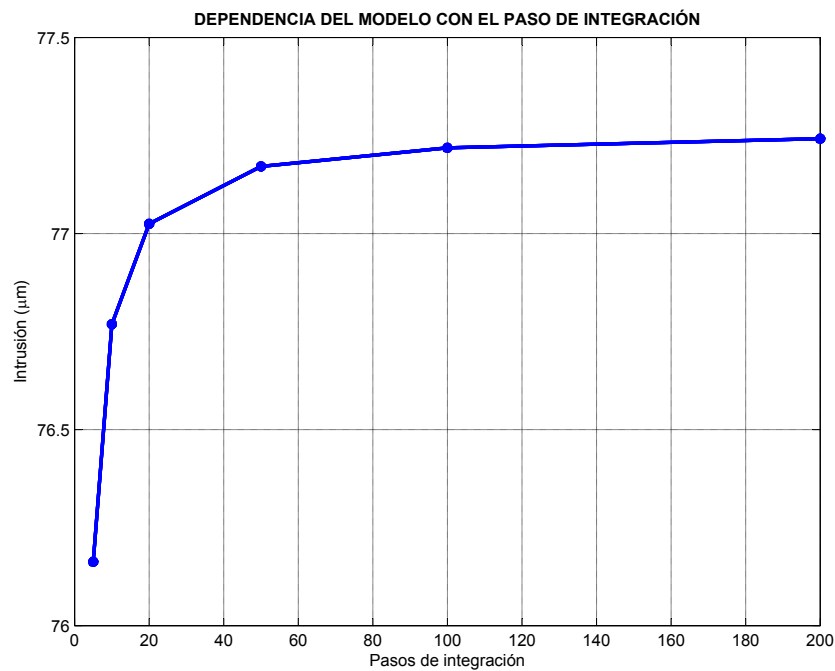


Figura 6.14: Dependencia del modelo con el paso de integración. Representación de la intrusión en el canal en función del número de incrementos empleados hasta la solución.

6.1.6 Grandes deformaciones

Para completar la definición del problema considerado se ha indicado a *Abaqus* la no linealidad geométrica (NLGEOM) asociada al fenómeno de compresión no homogénea, ya que las deformaciones que se llegan a producir en la capa porosa son muy elevadas.

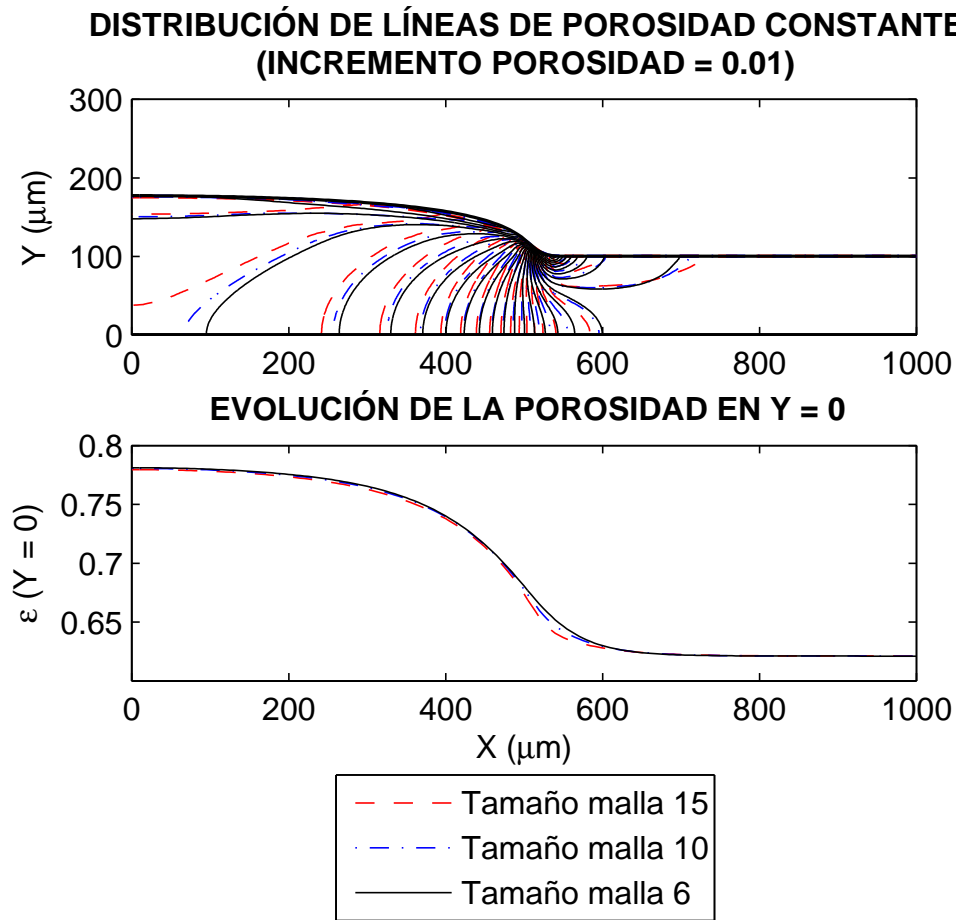


Figura 6.15: Figura superior: Distribución de líneas de porosidad constante con un incremento de 0.01 para distintos tamaños de malla del modelo de referencia. Figura inferior: Evolución de la porosidad en el plano inferior de la capa porosa ($Y = 0$) para distintos tamaños de malla del modelo de referencia.

6.2 Análisis de sensibilidad con el mallado

La dependencia de los resultados con el tamaño de la malla se muestra en la fig. 6.15. Puede observarse que para una malla con un espaciado de unos 10 μm , el error en el valor absoluto de la porosidad queda por debajo del 1 %. Dado el incremento sustancial del coste computacional al incrementar el número de puntos de malla, en el resto del proyecto se ha optado por mantener este espaciado.

6.3 Determinación de la distribución de porosidades y difusividades

Como es práctica habitual en las investigaciones de otros autores, para calcular la distribución de porosidades se ha empleado la hipótesis de que la deformación volumétrica sufrida por el material se debe exclusivamente a pérdidas de porosidad. De este modo, teniendo en cuenta que la deformación volumétrica en valores verdaderos es igual a:

$$\varepsilon_v = \int \frac{dv}{V} \Rightarrow \varepsilon_v = \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (6.4)$$

introduciendo la hipótesis anterior, resulta:

$$\phi = \frac{V_p}{V} = \frac{V_0\phi_0 - V_0(1 - e^{\varepsilon_v})}{V_0 e^{\varepsilon_v}}; \phi = \frac{\phi_0 - 1 + e^{\varepsilon_v}}{e^{\varepsilon_v}} \quad (6.5)$$

donde V_0 y V son el volumen inicial y final, V_p es el volumen de poro, y ϕ_0 y ϕ la porosidad inicial y final respectivamente.

Esta expresión permite determinar la porosidad que queda en cada punto del material, sin más que obtener la distribución de deformaciones volumétricas en *Abaqus*.

Una vez conocida la porosidad, para evaluar como influye ésta variable en la difusividad de las especies existentes en la pila, se suele utilizar la clásica expresión de *Bruggemann*. Esta fórmula sirve para corregir la difusividad particular de cada especie a un valor efectivo, que tiene en cuenta el bloqueo que producen las paredes de los poros en el flujo difusivo dentro del GDL. La expresión analítica de la corrección de *Bruggemann* es la siguiente:

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1,5} D_{i,j} \quad (6.6)$$

donde $D_{i,j}$ es la difusividad binaria de una especie, ε la porosidad y $D_{i,j}^{eff}$ la difusividad efectiva binaria resultante para esa especie.

Capítulo 7

Validación del modelo

La validación del modelo implementado en el código de elementos finitos *Abaqus* se ha llevado a cabo mediante comparación con los resultados experimentales y numéricos presentados por otros autores. La búsqueda de publicaciones sobre pilas PEM en las que se recogiesen datos de parámetros mecánicos ha sido bastante complicada, ya que la gran mayoría de los investigadores se suelen centrar en los efectos que tiene la compresión no homogénea en el rendimiento de la pila sin presentar datos intermedios referentes al problema estructural. Además, dado de que la gran mayoría de ellos no consideran propiedades ortótropas para la capa porosa, el proceso ha sido aún más complicado. Al final, tras revisar extensamente la literatura abierta, se han conseguido encontrar tres investigaciones adecuadas al propósito de este proyecto. Las publicaciones han sido las siguientes:

- Y.-H. Lai, P.A. Rapaport, C. Ji, V. Kumar. *Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance*. Journal of Power Sources 184 (2008) 120-128 [18]
- S.G. Kandlikar, Z. Lu, T.Y. Lin, D. Cooke, M. Daino. *Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution*. Article in press Journal of Power Sources (2009) [17]
- P. Zhou, C.W. Wu. *Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates*. Journal of Power Sources 159 (2006) 1115-1122 [10]

La aportación de cada uno de estos tres artículos en la verificación del modelo ha sido diferente. El primero nos ha permitido comparar nuestro modelo con datos numéricos computacionales, el segundo con resultados experimentales y el tercero mediante inspección visual de soluciones numéricas.

7.1 Validación con datos numéricos: *Lai et al.* [18]

La investigación realizada por *Lai et al.* está centrada en el estudio de los efectos que produce la obstrucción parcial del canal en las pilas PEM. Para ello, antes de centrarse en el análisis fluido-energético, implementaron un modelo estructural en *Abaqus* con el objetivo de evaluar la intrusión en función de la presión de ensamblaje aplicada.

El modelo que diseñaron es conceptualmente igual al presentado aquí, salvo que para conseguir recoger el comportamiento variable del módulo de elasticidad de la capa porosa en la dirección del espesor emplearon una superposición de elementos de deformación plana y tipo junta (*gasket elements*). En concreto, asociaron la curva tensión-deformación variable a los elementos tipos junta e introdujeron un módulo de elasticidad muy bajo a los elementos de deformación plana¹. De este modo, consiguieron que la respuesta estructural en dirección vertical estuviese dominada por el comportamiento de los elementos tipo junta.

Además, la geometría empleada para llevar a cabo sus simulaciones era diferente de la considerada en nuestro modelo de referencia. Por ello, ha sido necesario adaptarla a la de este artículo. Los valores geométricos implementados han sido los siguientes:

- Ancho del canal = 1 mm
- Ancho de la costilla = 2 mm
- Espesor de la capa porosa = 0,26 mm

Así mismo, las propiedades ortótropas introducidas en *Abaqus* se corresponden con las consideradas en sus simulaciones. Al respecto de éstas no dan mucha información, limitándose a presentar los datos que obtuvieron mediante ensayos experimentales. En cualquier caso, como el interés no es otro que saber si nuestro modelo ortótropo de la capa porosa funciona adecuadamente, resulta irrelevante el conocimiento del método de fabricación o el nombre comercial del material. La magnitud de las propiedades recogidas en el artículo se citan a continuación:

- $E_x = 300 \text{ MPa}$
- $E_z = 900 \text{ MPa}$
- $G_{xy} = 9,2 \text{ MPa}$
- Módulo de Poisson = Aprox. 0 (asumido exactamente igual a 0 en nuestras simulaciones)

A estos parámetros hay que añadir el comportamiento variable en dirección vertical. Los valores de la curva tensión-deformación los presentaron de forma numérica en una tabla. Para introducirlos en nuestro modelo, ha sido necesario representar las parejas de datos de tensión y deformación publicadas y posteriormente determinar un ajuste para la derivada de esta función, es decir, para el módulo elástico. En la fig. 7.1 se muestra tanto la representación de la curva tensión-deformación como el ajuste realizado para el módulo elástico. Como se puede apreciar, la evolución del módulo elástico sigue un comportamiento análogo al del TGP-H-060, produciéndose un crecimiento seguido de una estabilización y de nuevo un crecimiento. Sin embargo, en este caso la región de módulo elástico constante resulta muy pequeña, por lo que para simplificar la introducción de datos en *Abaqus* se ha optado por ajustar toda la curva mediante un polinomio de segundo orden.

¹En los elementos de deformación plana implementaron todas las propiedades ortótropas de la capa porosa menos el módulo elástico en la dirección del espesor, donde consideraron un valor muy pequeño.

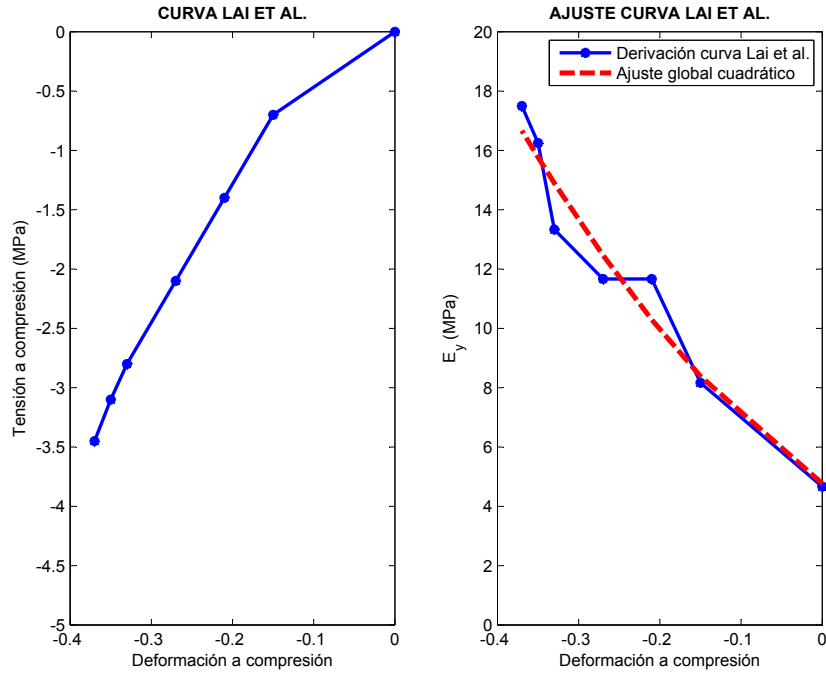


Figura 7.1: Izquierda: Curva tensión-deformación construida con los datos publicados por *Lai et al.*. Derecha: Ajuste polinómico de E_y . Realizado a partir de la derivada numérica de la curva tensión-deformación.

La comparación de los resultados obtenidos en nuestras simulaciones y los de *Lai et al.* está representada en la fig. 7.2. A simple vista se observa que los valores de la intrusión predcidos por ambos modelos son bastante parecidos, existiendo una tendencia análoga en los resultados. En principio, las diferencias se pueden achacar a la diferente metodología utilizada para describir el comportamiento variable en dirección vertical. De todas formas, lo importante es la verificación del comportamiento general del modelo propuesto, pudiéndose dar por válidos los resultados obtenidos.

7.2 Validación con datos experimentales: *Kandlikar et al.* [17]

El artículo publicado por *Kandlikar et al.* es el más reciente de todos los que se han consultado para la elaboración de este proyecto, encontrándose actualmente en fase de revisión. Al igual que el de *Lai et al.*, la investigación presentada en esta publicación se centra en la intrusión parcial de los canales. Sin embargo, en lugar de abordar su estudio desde el punto de vista numérico, el objetivo de su trabajo es el de proponer distintos métodos experimentales para determinar el valor de la misma. En concreto, para validar nuestro modelo con los resultados experimentales de *Kandlikar et al.* hemos utilizado la gráfica recogida al final de su artículo. Ésta es un resumen de toda la investigación realizada, en la que se muestran las medidas experimentales de la intrusión obtenidas por diversos métodos de inspección en función de la presión de ensamblaje (ver fig. 7.3).

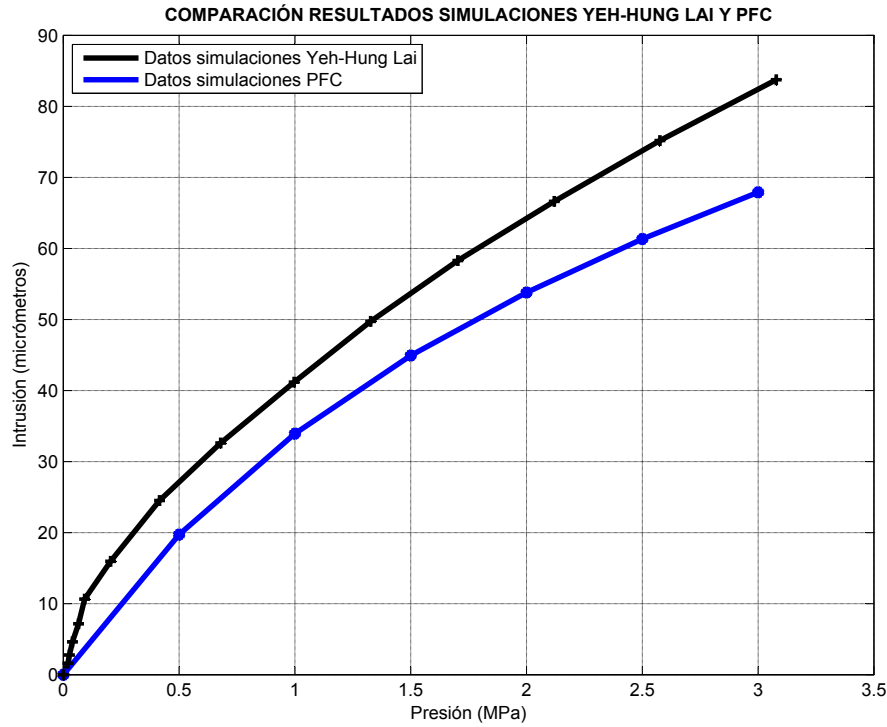


Figura 7.2: Comparación de los resultados obtenidos mediante simulación numérica en el PFC y el artículo de *Lai et al.*.

La capa porosa empleada en su investigación sí es conocida, tratándose de la TGP-H-060 de *Toray*, exactamente la misma que hemos considerado para la elaboración de nuestro modelo de referencia. Las propiedades mecánicas utilizadas en las simulaciones se corresponden con las recogidas en el capítulo dedicado a materiales y el ajuste de la curva tensión-deformación en dirección vertical coincide con el descrito en la modelización del fenómeno de la compresión no homogénea. De este modo, solamente hemos tenido que adaptar la geometría a la empleada en este artículo. Las dimensiones incluidas en nuestro modelo han sido las siguientes:

- Ancho del canal = 0,7 mm
- Ancho de la costilla = 0,5 mm
- Espesor de la capa porosa = 0,23 mm

La representación conjunta de los resultados experimentales de *Kandlikar et al.* y las simulaciones del proyecto se muestra en la fig. 7.4. Debido a la variabilidad existente en el módulo de cortadura y el módulo de elasticidad dentro del plano del material dependiendo de si se considera la dirección maquina alineada con el eje X o no, se han realizado cálculos teniendo en cuenta estos posibles cambios. En la fig. 7.4 solo se han incluido los resultados variando G_{xy} , habiéndose mantenido E_x e E_z siempre iguales al valor medio de los presentados en el capítulo de materiales y propiedades mecánicas. Realmente, las variaciones en el módulo elástico dentro del plano también se simularon, pero la influencia era totalmente insignificante, careciendo de valor su incorporación a

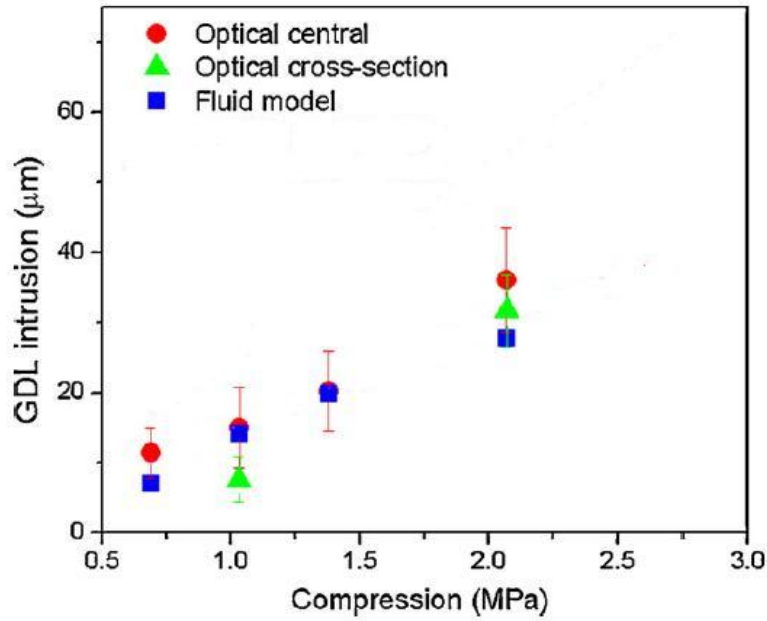


Figura 7.3: Medidas experimentales de la intrusión obtenidas por *Kandlikar et al.* empleando distintos métodos de inspección en función de la presión de ensamblaje aplicada. [17]

los resultados finales del proyecto. Como se puede ver, los resultados obtenidos con un módulo de cortadura mayor provocan que la intrusión en el canal sean menores, ya que la mayor rigidez a cizalladura de la capa porosa hace que el escalón final que se forma entre el material aplastado bajo la costilla y el que permanece libre en el canal sea más pequeño.

La comparación de los resultados numéricos del proyecto con los experimentales de *Kandlikar et al.* ha resultado bastante buena, encontrándose los valores para $G_{xy} = 20$ MPa muy cerca del límite superior de experimentación. Así mismo, la tendencia obtenida parece estar en buen ajuste con la recogida por *Kandlickar et al.*. Teniendo en cuenta que las medidas experimentales se deben realizar en dimensiones muy pequeñas (micrómetros) y las propiedades mecánicas que se han considerado fueron determinadas en las investigaciones de otros autores, es muy complicado esperar resultados totalmente idénticos. De cualquier forma, los valores se encuentran en el mismo orden de magnitud y su comportamiento es adecuado en todo el rango de presiones consideradas, por lo que se han considerado suficientes para validar nuevamente nuestro modelo.

7.3 Validación a través de la inspección visual de resultados numéricos: *Zhou et al.* [10]

La investigación llevada a cabo por *Zhou et al.* está dedicada a la optimización de la estructura de los platos bipolares mediante simulación numérica. En concreto, el objetivo de su trabajo es el de determinar la anchura del plato bipolar que minimiza la resistencia de contacto entre la capa porosa y el plato bipolar, al mismo tiempo que consiguen cambios pequeños en las porosidades del GDL.

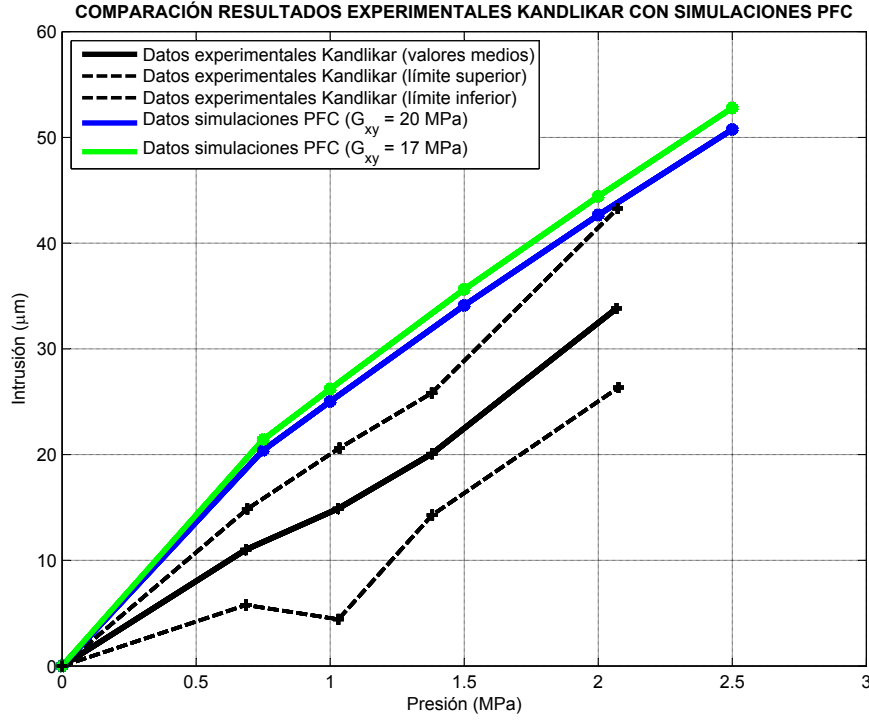


Figura 7.4: Comparación de los resultados obtenidos experimentalmente por *kandlikar et al.* y las simulaciones del PFC.

Entre los resultados obtenidos, en su artículo presentaron los campos de porosidades calculados con sus simulaciones estructurales². Sin embargo, el modelo implementado consideraba propiedades isotrópicas para la capa porosa, por lo que la posibilidad de comparación se ha limitado a la inspección visual. En la fig. 7.5 y 7.6 se muestran respectivamente las distribuciones de porosidades obtenidas por *Zhou et al.* y en el presente proyecto. Se puede ver que el aspecto de ambas es semejante, existiendo una zona de transición en forma de abanico entre la región de baja porosidad de la costilla y la de alta porosidad del canal.

En conclusión, podemos afirmar que el modelo implementado funciona adecuadamente, recogiendo perfectamente el comportamiento que cabría esperarse de él en términos cualitativos.

²El nombre del código numérico con el que realizaron sus simulaciones se desconoce, ya que en su artículo no se cita en ningún momento.

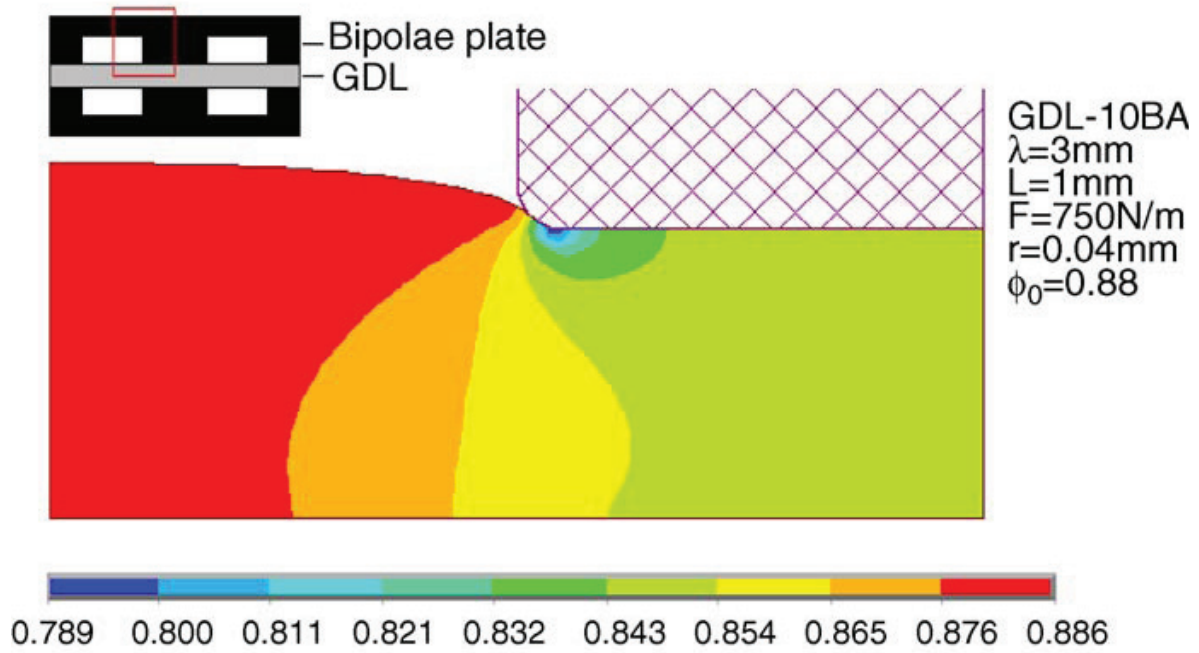


Figura 7.5: Campo de porosidades obtenido por *Zhou et al.* considerando un modelo isótropo para la capa porosa. [10]

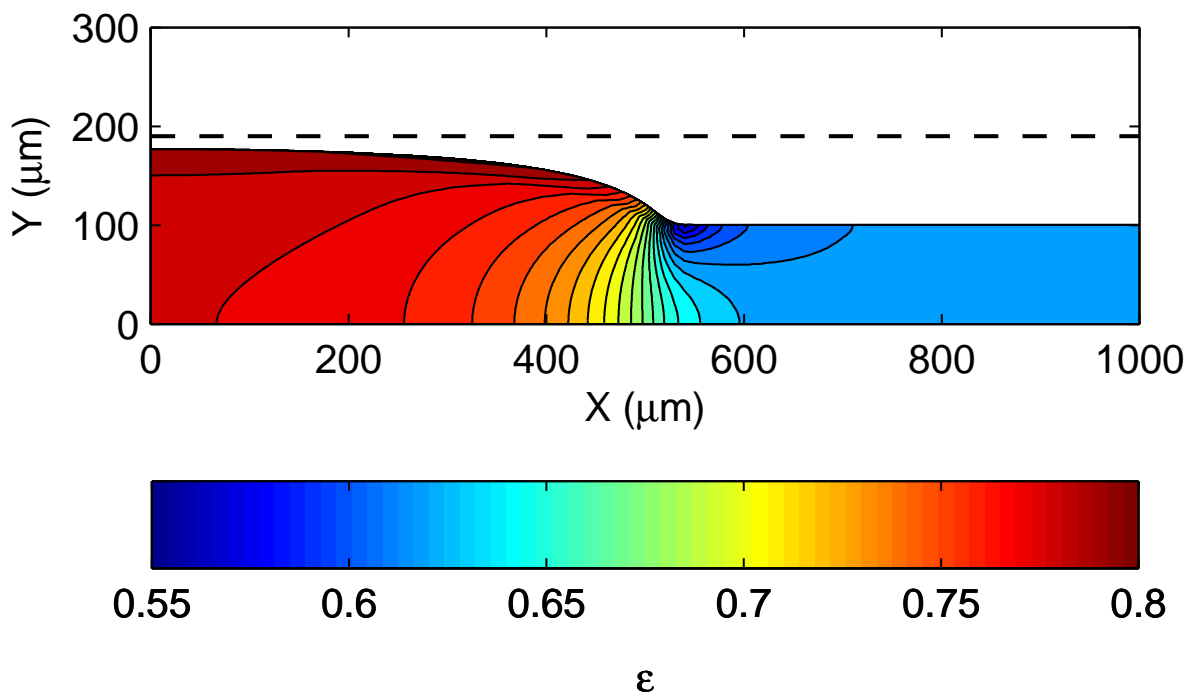


Figura 7.6: Campo de porosidades obtenido en el proyecto considerando un modelo ortótropo para la capa porosa.

Capítulo 8

Análisis de resultados

El estudio realizado en este proyecto se ha dividido en dos secciones, una dedicada a evaluar aspectos generales de los resultados obtenidos con el modelo de referencia presentado en el capítulo de modelización y otra en la que se ha realizado un análisis paramétrico del problema. En general, la medida empleada para visualizar el efecto de la compresión no homogénea ha sido el campo de porosidades resultante tras la aplicación de la carga de ensamblaje¹, habiéndose recurrido solo en algunos casos concretos a otro tipo de representaciones.

8.1 Comportamiento del modelo de referencia

El propósito de este primer estudio es el de presentar los efectos generales que produce la compresión no homogénea en la capa porosa, así como analizar la respuesta mostrada por ésta ante la presión aplicada. Para ello, se han examinado las distribuciones de porosidades y difusividades, así como los campos para el modulo elástico E_y en función de la carga de ensamblaje aplicada.

8.1.1 Campos de porosidades

Como se puede apreciar en la fig. 8.1, las variaciones que experimenta la porosidad del GDL son muy importantes a medida que aumenta el desplazamiento ejercido durante el proceso de ensamblaje. Además, la no homogeneidad asociada al fenómeno se refleja perfectamente, produciéndose un mayor descenso de la porosidad en la zona bajo la costilla (alrededor del 20 por ciento) y existiendo una zona intermedia donde ésta aumenta paulatinamente hasta recuperar aproximadamente su valor inicial en la región del canal.

El desplazamiento total impuesto se corresponde con el que típicamente se puede observar en las pilas de combustible convencionales para el espesor de la capa porosa considerado (190 micrómetros). Por tanto, debe quedar claro que los efectos de la compresión no homogénea se manifiestan de manera habitual en este tipo de dispositivos, cometiendo importantes errores los autores que no suelen tener en cuenta este fenómeno en sus investigaciones.

¹La porosidad inicial considerada ha sido de 0.8, tal y como recoge el fabricante en las especificaciones para el TGP-H-060.

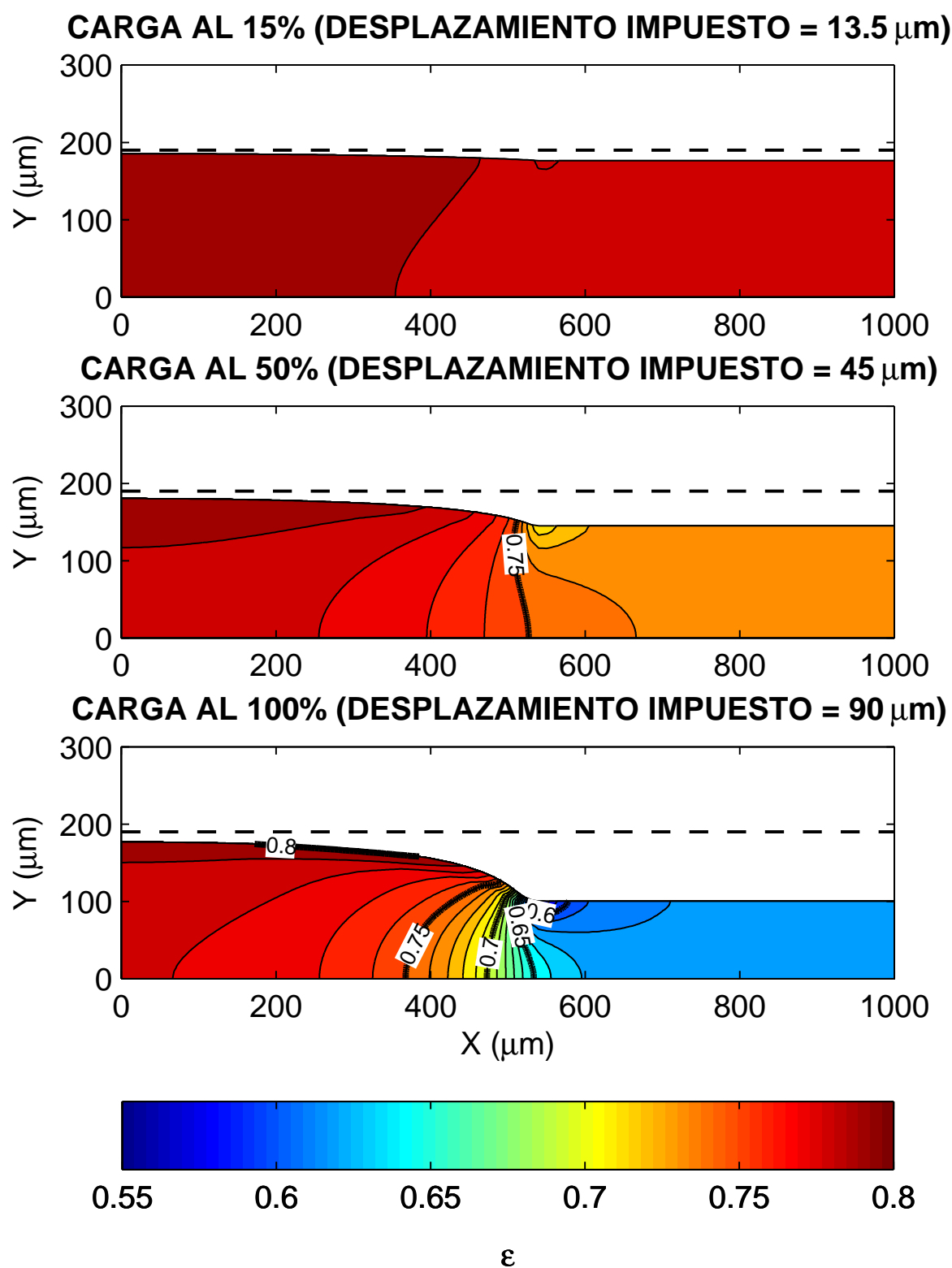


Figura 8.1: Campos de porosidad para distintos estados de carga del caso de referencia.

8.1.2 Campos de difusividades

Como se explicó en la sección dedicada a la modelización, la relación existente entre la difusividad efectiva de cada especie y la porosidad de la capa porosa es directa a través de la expresión de *Bruggemann*:

$$D_{i,j}^{eff} = \varepsilon^{1,5} D_{i,j} \quad (8.1)$$

En concreto, para recoger el efecto de la compresión no homogénea en la difusividad de las especies se ha empleado la fig. 8.2, donde están representadas las distribuciones de la variable adimensional $\frac{D_{i,j}^{eff}}{D_{i,j}}$ para distintos estados de carga.

A simple vista se observa que el aspecto de la distribución resultante es semejante al que obtuvimos anteriormente para las porosidades, ya que la variable dibujada resulta igual a la porosidad elevada a 1,5. Sin embargo, el exponente de corrección de *Bruggemann* es muy relevante desde el punto de vista numérico, pues se encarga de amplificar los efectos, que la compresión no homogénea provoca en la difusividad de las especies. De hecho, el propósito de mostrar esta figura ha sido para dejar clara que la influencia del fenómeno estudiado sobre las difusividades es aún mayor que sobre las porosidades.

8.1.3 Distribución de E_y en la capa porosa

La evolución de los campos del módulo elástico en dirección vertical mostrados en la fig. 8.3 son muy ilustrativos, permitiendo visualizar claramente la variabilidad existente en su comportamiento. Al principio, cuando la carga aplicada es pequeña, el módulo elástico es muy pequeño en toda la extensión de la capa porosa, encontrándose el material en su fase inicial de endurecimiento. Sin embargo, al ejercer cargas apreciables, la distribución que se produce es claramente no homogénea. Mientras la zona deformada bajo la costilla, continua endureciéndose cada vez más hasta alcanzar el valor correspondiente a la zona constante de la curva ajustada para el TGP-H-060, la región prácticamente inalterada del canal no lo hace y permanece en la zona de endurecimiento inicial. En este punto es interesante destacar que la extensión de zona con módulo elástico elevado no está limitada exclusivamente a la porción de la capa porosa que hay justo debajo de la costilla, sino que el efecto de la esquina del plato bipolar provoca que ésta se extienda ligeramente más allá del ancho de la costilla. Al final del proceso de carga, se pueden distinguir básicamente tres zonas, la de la costilla, en la que el módulo elástico alcanza incluso la región de endurecimiento acelerado asociada a deformaciones elevadas, la de transición intermedia entre el canal y la costilla, donde el módulo elástico se encuentra en la etapa constante y la del canal, en la que como no se producen prácticamente deformaciones sigue estando en la región de endurecimiento del principio.

En base a lo expuesto, se puede concluir que el comportamiento del módulo elástico en dirección vertical dentro de la capa porosa está dominado por la propia naturaleza del fenómeno considerado, dependiendo la extensión de las regiones anteriormente mencionadas de la relación existente entre el ancho del canal y la costilla.

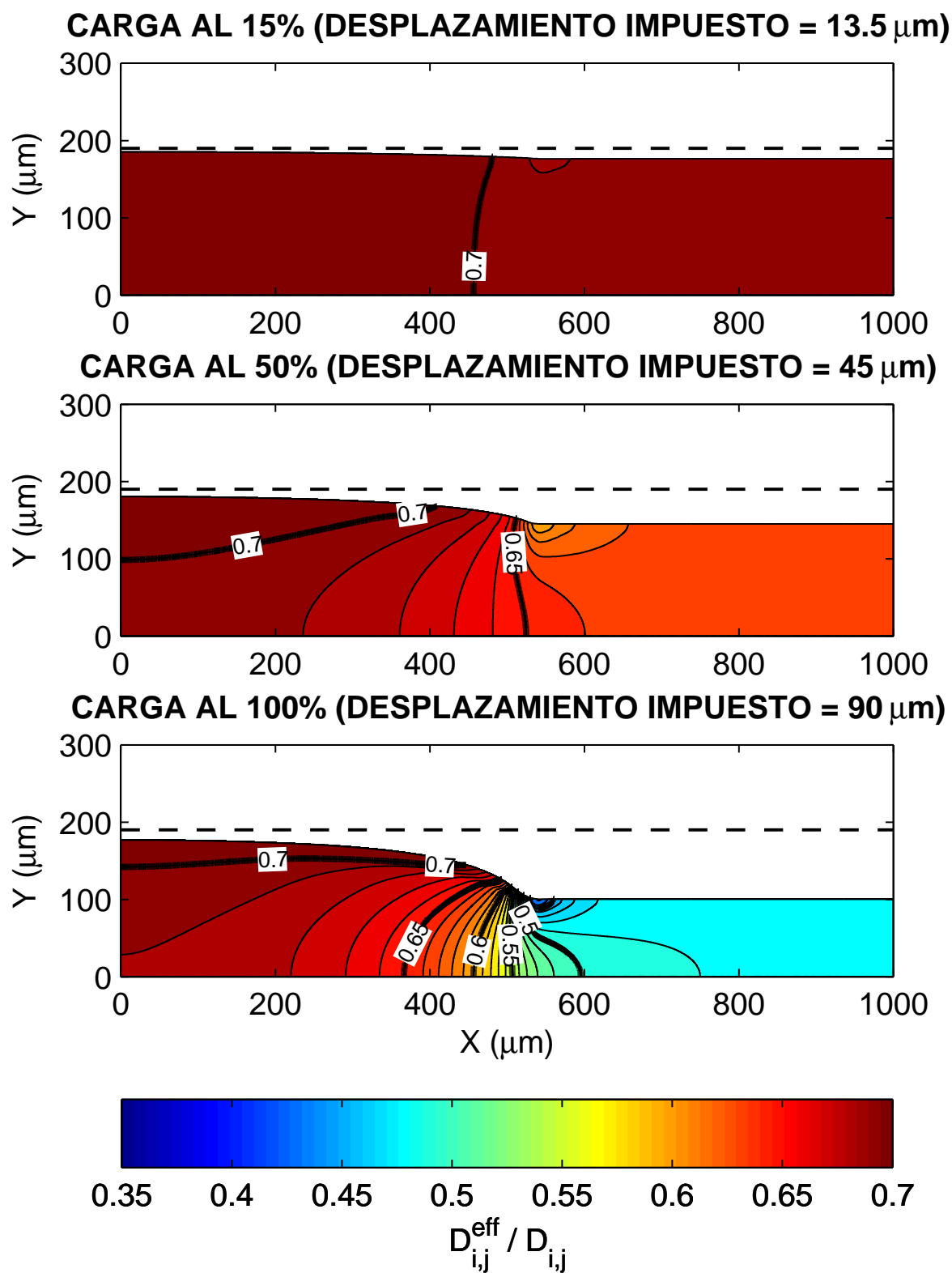


Figura 8.2: Campos de la variable adimensional $\frac{D_{i,j}^{eff}}{D_{i,j}}$ para distintos estados de carga del caso de referencia.

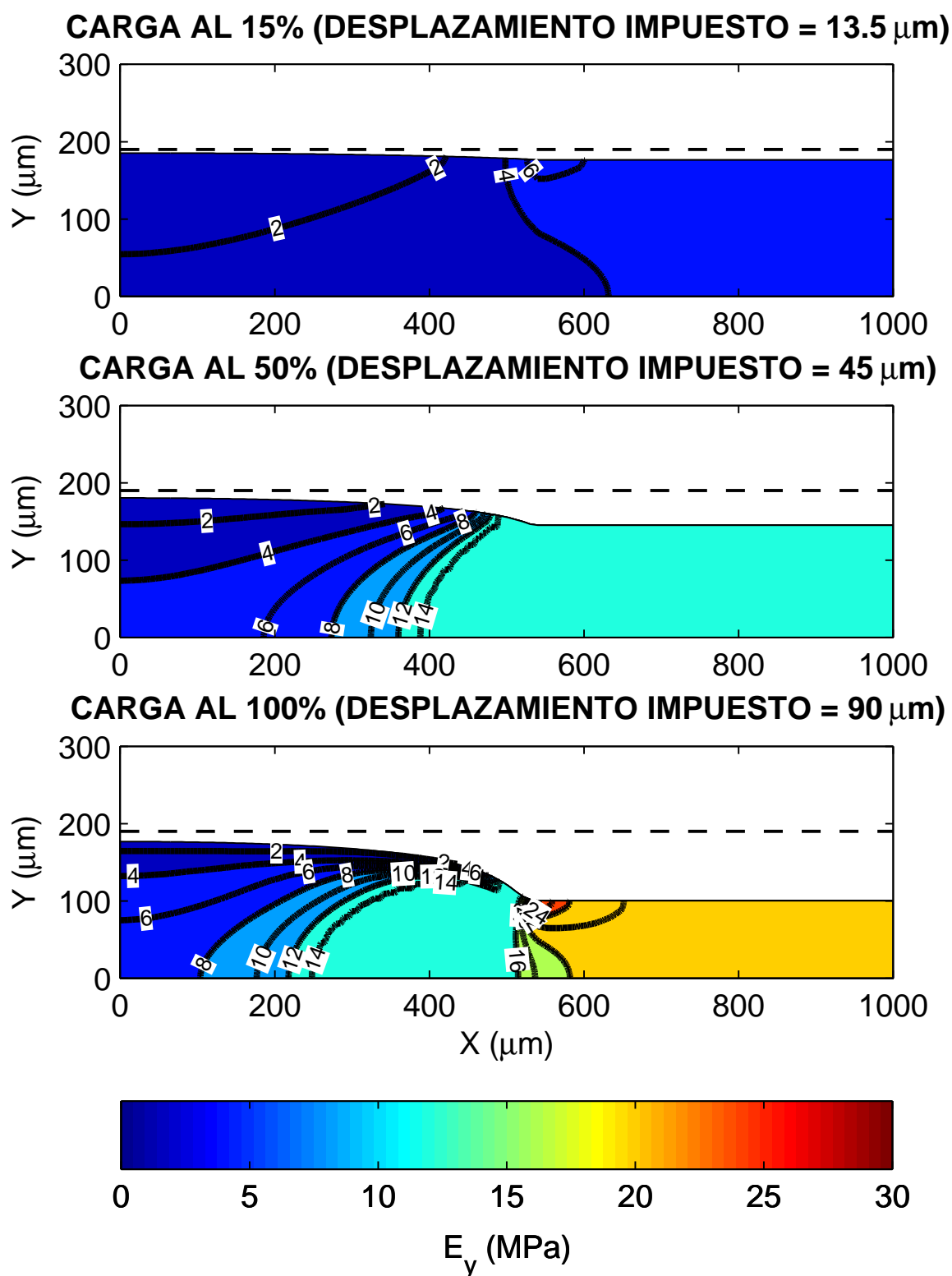


Figura 8.3: Distribución del módulo elástico E_y para distintos estados de carga del caso de referencia.

8.2 Estudio paramétrico

Para realizar el análisis paramétrico, las variables examinadas se han agrupado en tres categorías: geometría, propiedades mecánicas y modelo constitutivo de la capa porosa, habiéndose estudiado tres casos diferentes para cada uno de los parámetros evaluados. El caso de referencia siempre se ha tomado como punto de partida, encontrándose su representación en la imagen central.

8.2.1 Geometría

Los parámetros escogidos para llevar a cabo el estudio de la geometría han sido los siguientes:

- Relación ancho costilla-canal del plato bipolar
- Radio de acuerdo del plato bipolar
- Espesor de la capa porosa

Relación ancho costilla-canal del plato bipolar

En la fig. 8.4 se muestran los campos de porosidades para distintos valores del ancho de la costilla. Como es lógico, a medida que la relación entre el ancho de la costilla y el canal es mayor, la extensión de la zona donde las porosidades son más bajas se hace más grande. Por ello, desde el punto de vista de los efectos que tiene la compresión no homogénea en las difusividades efectivas de las especies presentes en la pila, resulta conveniente fabricar los platos bipolares con las costillas lo más pequeñas posibles. Sin embargo, este ancho no se puede reducir todo lo que uno quiere, entre otras razones porque en caso contrario no se podría garantizar un medio de circulación para los electrones y, además, los esfuerzos mecánicos serían tan elevados que romperían la capa porosa².

Además, en los resultados obtenidos se puede apreciar que la intrusión en el canal disminuye a medida que el ancho de la costilla aumenta. Este comportamiento se debe a la mayor extensión de la zona con la que se ejerce carga y el menor tamaño de la región que queda libre. De este modo, el efecto de la compresión se transmite en mayor medida a esta última zona, forzando a que su desplazamiento vertical sea mayor. Así mismo, teniendo en cuenta que el desplazamiento impuesto en la costilla ha sido el mismo en todos los casos, la intrusión debe seguir obligatoriamente la tendencia observada.

Radio de acuerdo del plato bipolar

La influencia del radio de acuerdo del plato bipolar es totalmente insignificante, tal y como se aprecia en la fig. 8.5, donde todos los campos de porosidades presentan aparentemente el mismo aspecto. Realmente, para llegar a ver el efecto que provoca el radio de curvatura es necesario examinar en detalle lo que sucede en la zona próxima a la esquina del plato bipolar, ya que este parámetro solo afecta de forma local. Con este objetivo,

²La formación de fracturas en las superficies de la capa porosa suele ser habitual en la zona que rodea al borde de las costillas.

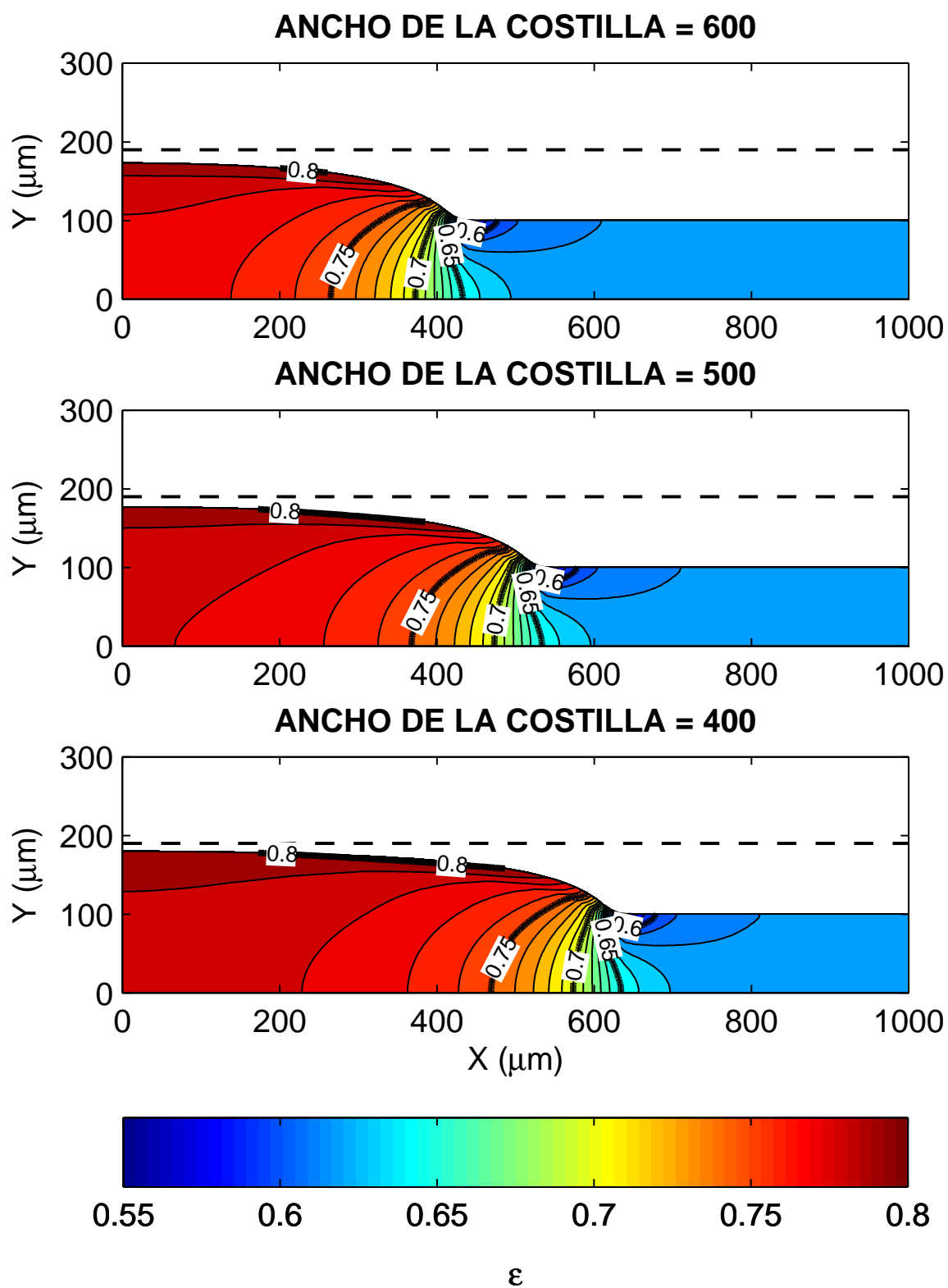


Figura 8.4: Campos de porosidad para distintos anchos de costilla del plato bipolar.

en la fig. 8.6 se ha representado la evolución de la porosidad en la superficie superior e inferior del GDL. Al comparar el comportamiento de ambas superficies se ve claramente que la cara de abajo no se llega a enterar de la variación del radio de acuerdo, mientras que en la superior sí que se aprecian algunas diferencias en torno a su zona de actuación. En concreto, cuanto más pequeño es el radio de curvatura, el descenso local que se produce en la porosidad resulta mayor. De todas formas, aunque es interesante examinar el efecto del radio de curvatura en su región adyacente, debe quedar claro que no afecta en absoluto a la respuesta global de la capa porosa.

Espesor de la capa porosa

Para realizar el estudio del espesor de la capa porosa, el desplazamiento impuesto sobre la costilla se ha variado en función del espesor considerado, ya que para poder ver los efectos asociados exclusivamente a este parámetro es necesario que la relación entre el desplazamiento aplicado y el espesor sea constante en todos los casos. Además, hay que destacar que los espesores considerados se corresponden con los de la gama TGP-H de *Toray*.

Los resultados recogidos en la fig. 8.7 muestran que con forme se disminuye el espesor de la capa porosa, la zona de transición entre la región de la costilla y el canal se hace más pequeña. De hecho, cuando el espesor es igual a 110 micrómetros prácticamente se pueden distinguir dos zonas, una azul y otra roja, asociadas a altas y bajas porosidades respectivamente. Este comportamiento se puede explicar por la mayor concentración de los efectos del borde de la costilla a medida que la esbeltez de la capa porosa aumenta.

Desde el punto de vista práctico, los resultados obtenidos muestran que resulta recomendable emplear capas porosas con un espesor pequeño, ya que la zona de transición, donde las porosidades toman valores intermedios, no se adentra tanto en el canal, manteniéndose alta la porosidad en una mayor extensión del mismo.

Otro efecto que llama la atención son las diferencias existentes en el desplazamiento vertical que se produce en el extremo libre. A simple vista se observa que cuanto mayor es el espesor, el descenso que experimenta la región del canal es mayor. A pesar de este comportamiento, hay que destacar que la intrusión, medida de forma absoluta, es menor cuando el espesor también lo es.

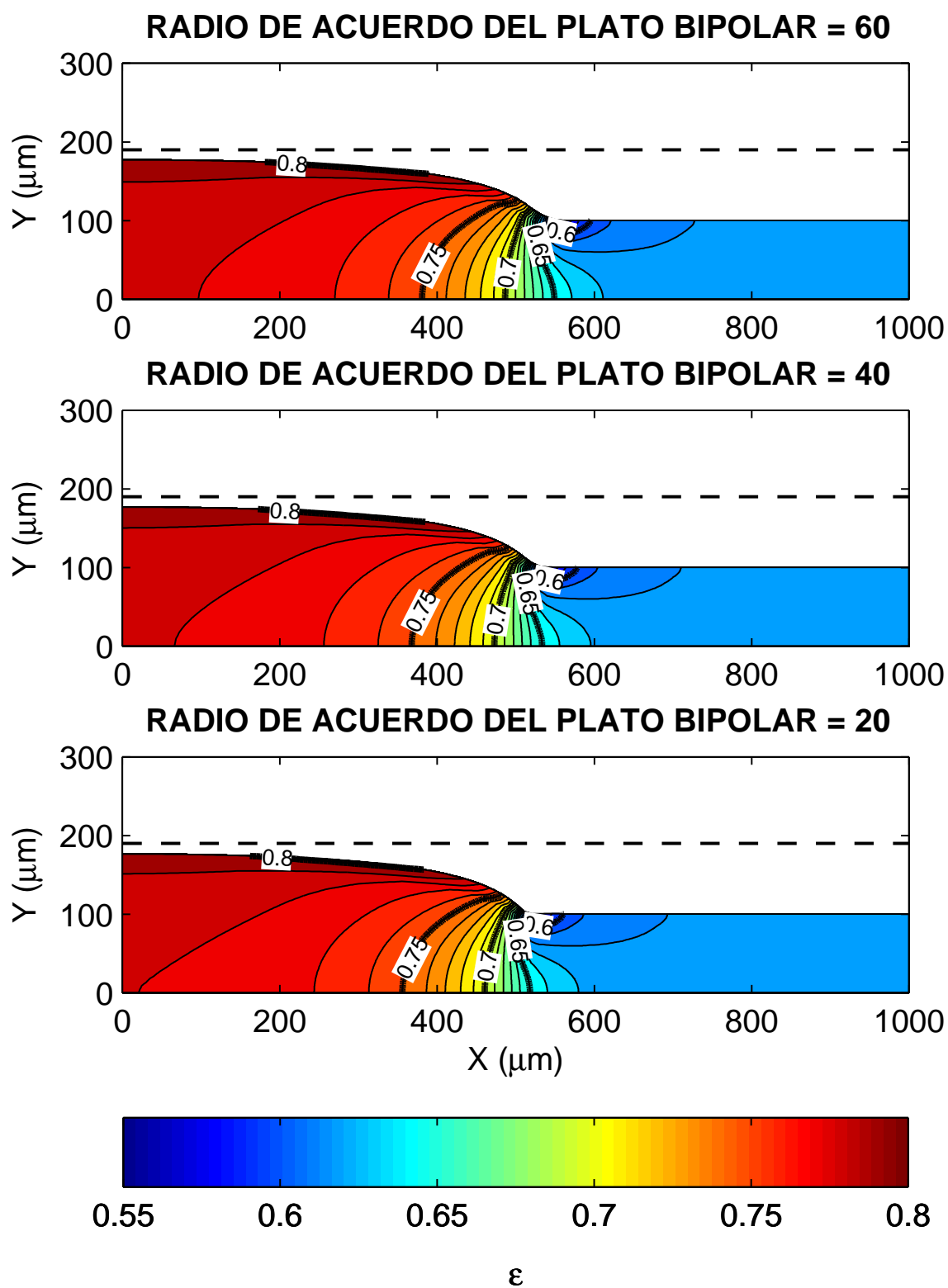


Figura 8.5: Campos de porosidad para distintos radios de acuerdo del plato bipolar.

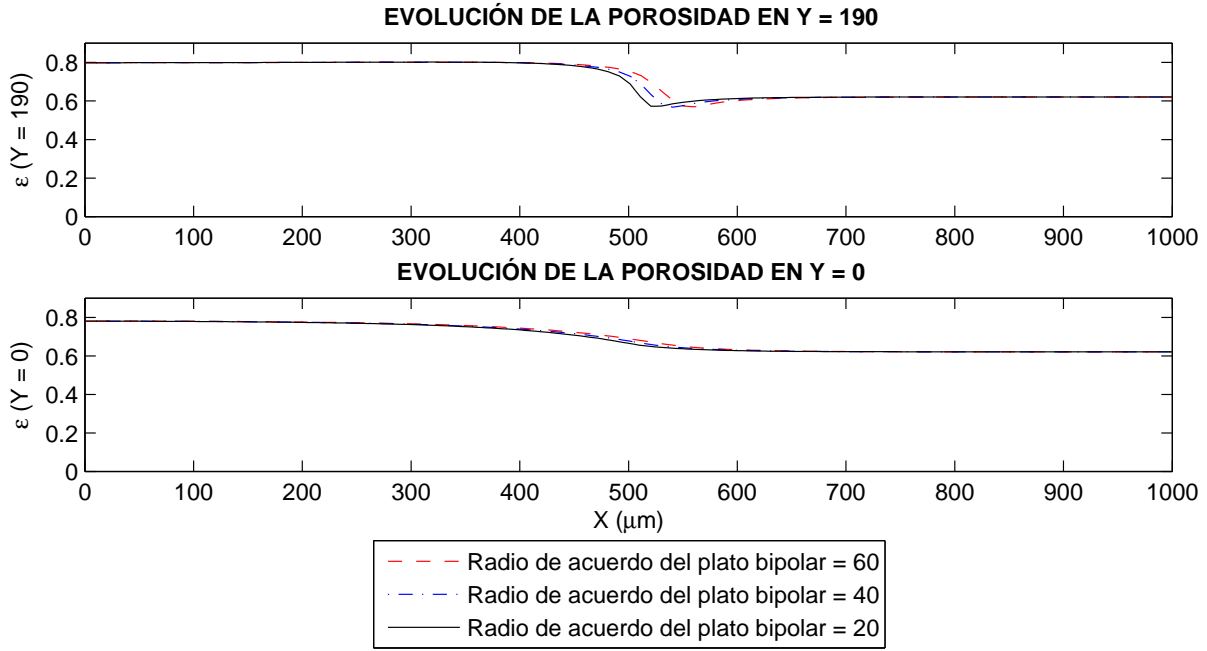


Figura 8.6: Evolución de la porosidad en $Y = 190$ (imagen superior) e $Y = 0$ (imagen inferior) para distintos radios de acuerdo del plato bipolar.

8.2.2 Propiedades mecánicas de la capa porosa

Las propiedades mecánicas examinadas han sido aquellas que son susceptibles de poder alterar su valor en función de si se considera la dirección máquina o su transversal, es decir, el módulo de cortadura, G_{xy} , y el módulo elástico dentro del plano del material, E_x y E_z . En concreto, los valores empleados en los estudios se han variado entre el valor superior e inferior de los que se expusieron en el capítulo de materiales.

Módulo de cortadura G_{xy}

Como se puede ver en la fig. 8.8, la influencia mostrada por el módulo de cortadura sobre el campo de porosidades se puede considerar totalmente despreciable, apareciendo pequeñas variaciones solamente en la zona del canal situada más a la izquierda. Así mismo, la intrusión no varía demasiado, aunque si se puede ver que cuanto mayor es el valor de G_{xy} , el valor de ésta es menor. Como se explicó en el capítulo dedicado a la validación del modelo, este comportamiento es una consecuencia inmediata de la mayor rigidez a cizalladura del material. Cuanto más grande es la oposición del material a deformarse por cortadura, el escalón que se forma entre la costilla y el canal se reduce.

Módulo de elasticidad en el plano del material ($E_x = E_z$)

Los cambios provocados por la variación del módulo elástico dentro del plano del material son aún menores que los obtenidos con el módulo de cortadura. En las imágenes representadas en la fig. 8.9 se ve que tanto los campos de porosidades como la intrusión permanecen más o menos inalterados independientemente del valor tomado para $E_x = E_z$.

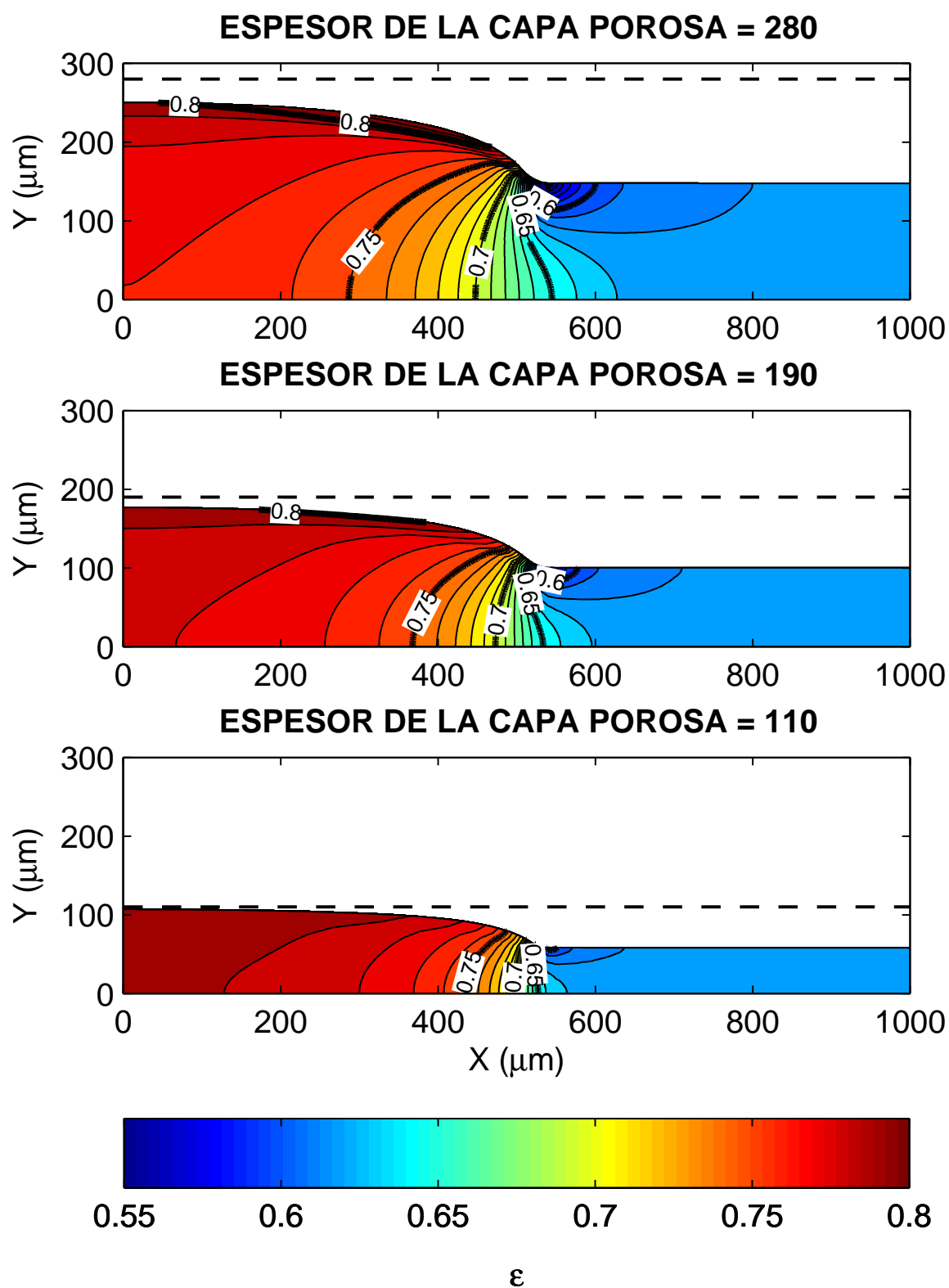


Figura 8.7: Campos de porosidad para distintos espesores de la capa porosa.

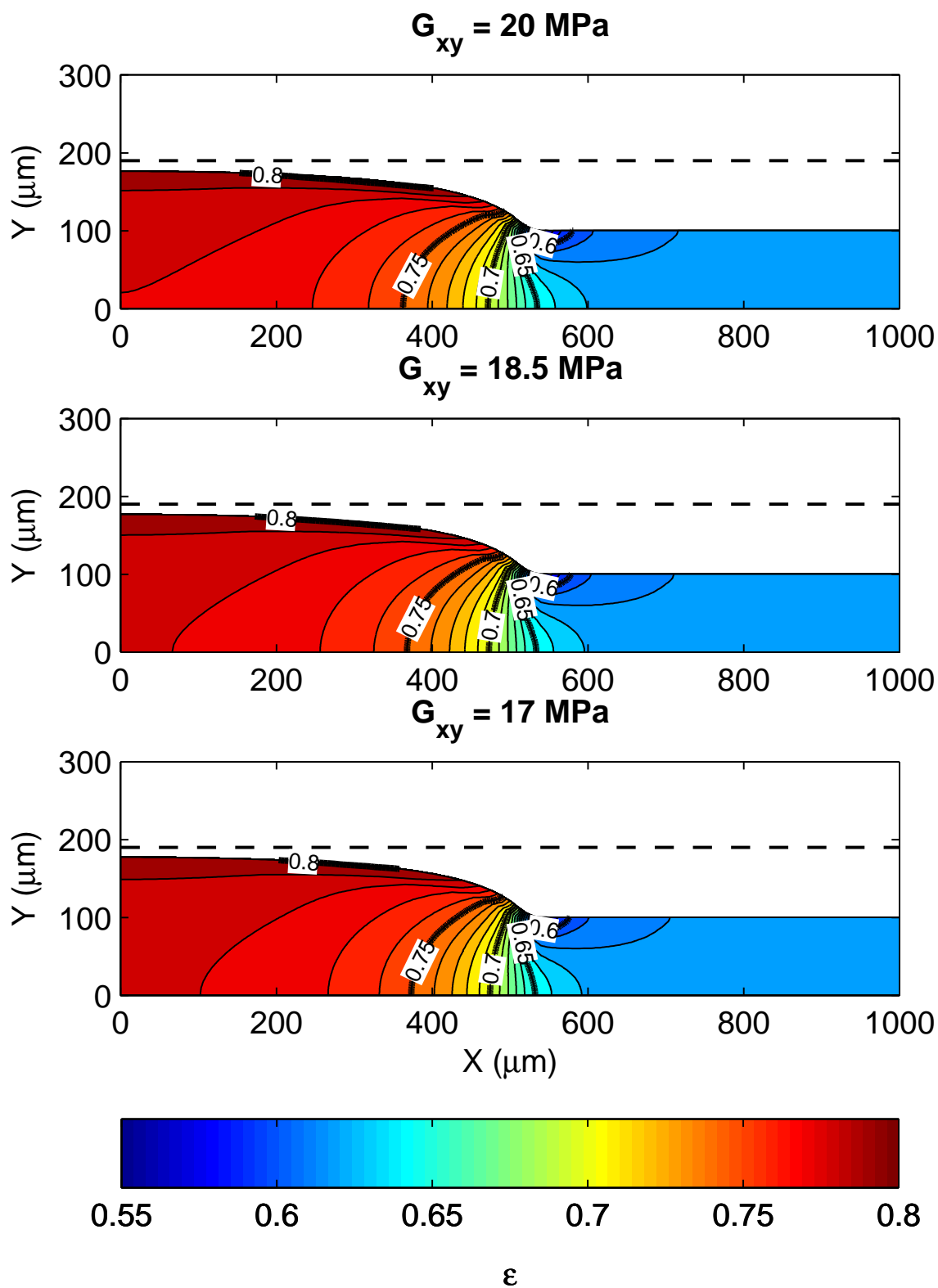


Figura 8.8: Campos de porosidad para distintos valores del módulo de cortadura (G_{xy}) de la capa porosa.

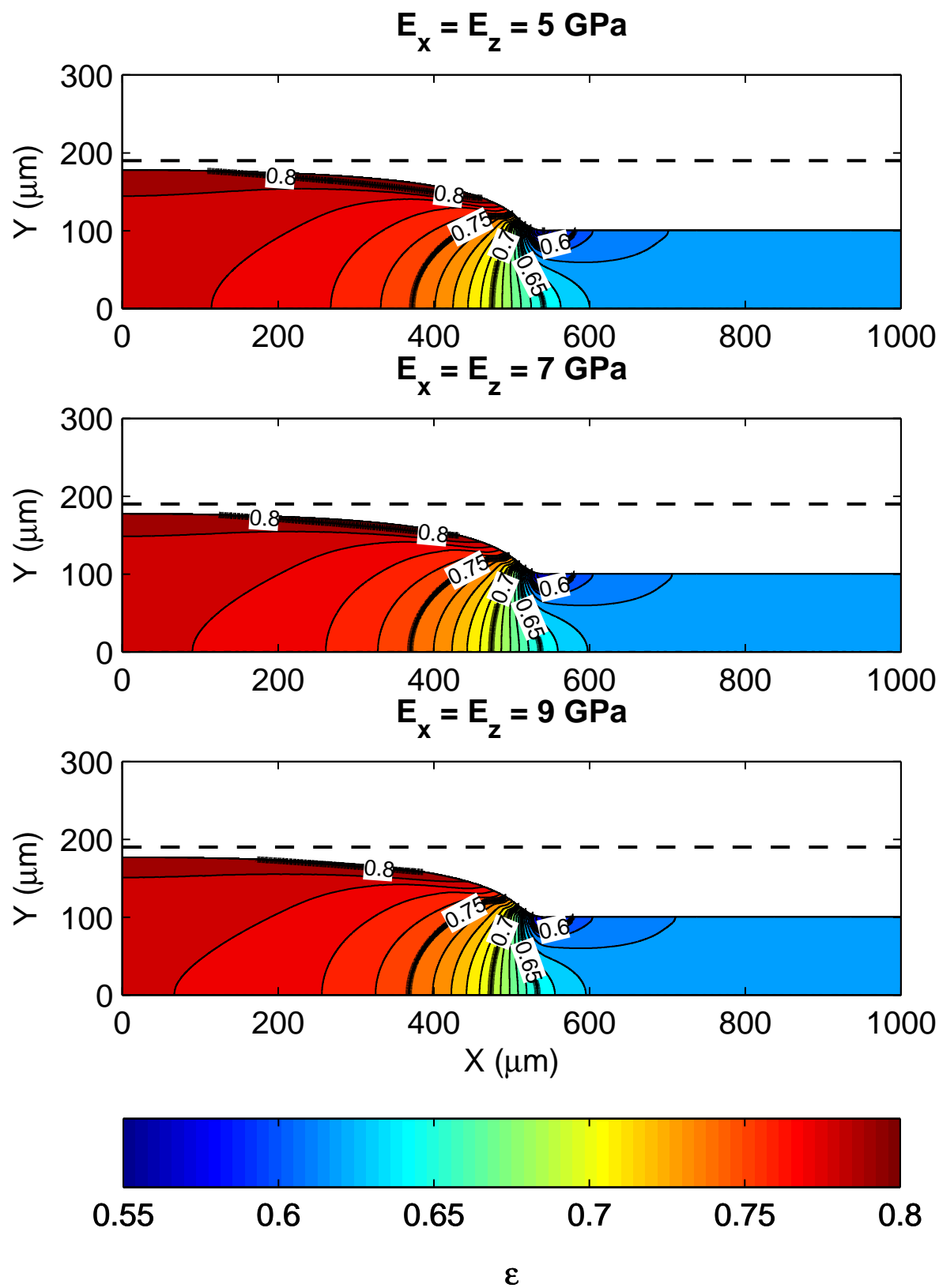


Figura 8.9: Campos de porosidad para distintos valores del módulo de elasticidad $E_x = E_z$ de la capa porosa.

8.3 Modelo constitutivo del material de la capa porosa

El último estudio que se ha realizado en el proyecto ha consistido en la comparación de los resultados que predice nuestro modelo ortótropo con algunos de los modelos isótropos más empleados en la literatura. En concreto, los comportamientos isótropos considerados se corresponden con valores del módulo elástico de 17,8 MPa y 6,1 MPa, habiéndose asumido el coeficiente de Poisson igual a cero.

Al comparar los resultados recogidos en la fig. 8.10 se pueden apreciar principalmente dos diferencias entre los modelos isótropos y el ortótropo: el distinto aspecto del campo de porosidades en la zona del canal, y el valor de la intrusión. Ambas discrepancias se deben al módulo elástico existente en la región del canal. Para el caso isótropo, dado que su magnitud es la misma en todos los puntos del material, la capacidad de deformación de la porción libre es pequeña, provocando que ésta se pueda desplazar muy poco en dirección vertical, al mismo tiempo que se produce una sobrestimación de las porosidades. Por el contrario, en nuestro modelo ortótropo, al permanecer el módulo de elasticidad en el canal en torno a un valor muy bajo, correspondiente a la curva de endurecimiento inicial del material, la zona del canal se puede deformar más fácilmente, obteniéndose porosidades más pequeñas y un mayor desplazamiento.

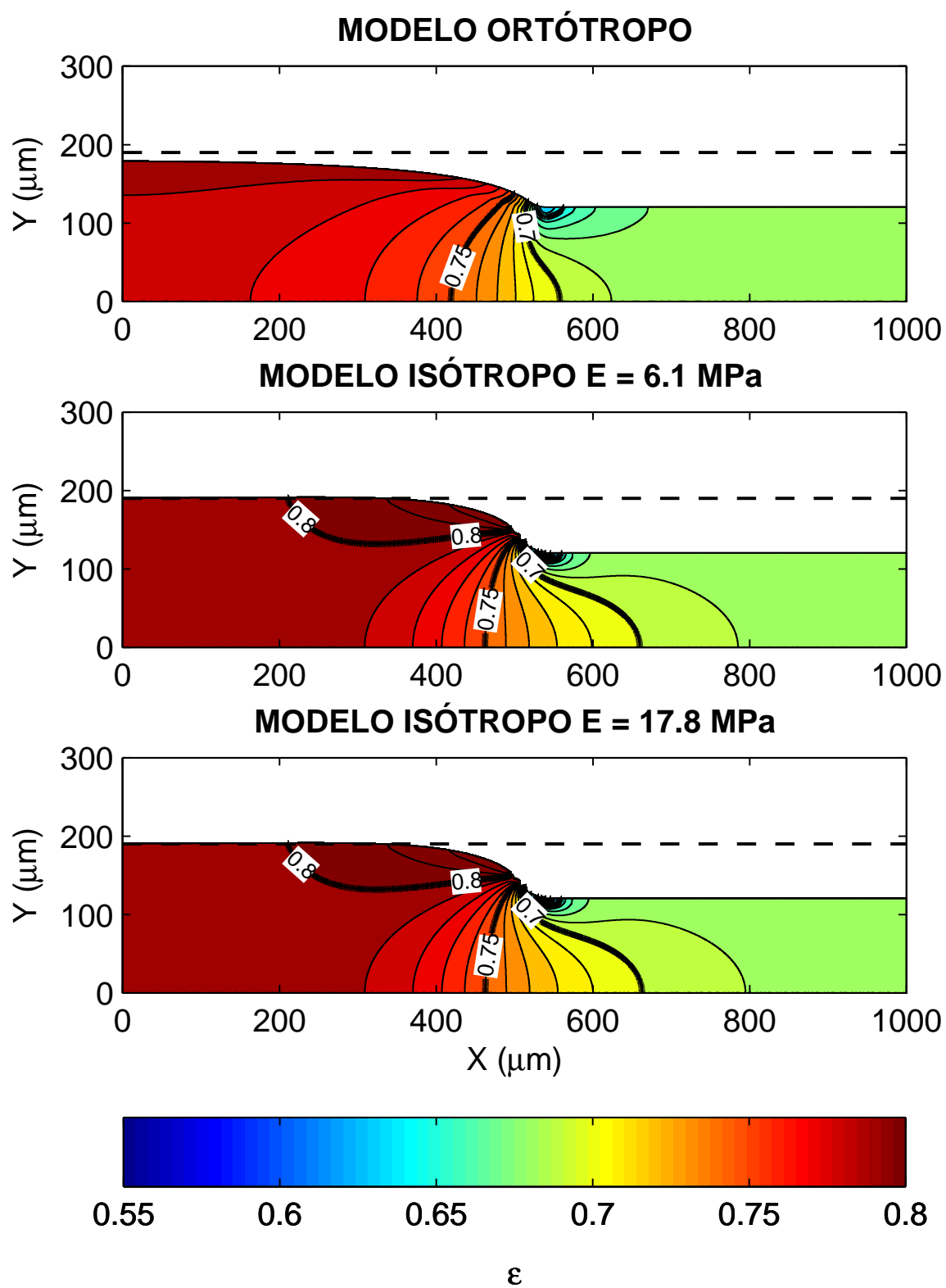


Figura 8.10: Comparación de los campos de porosidades obtenidos con nuestro modelo ortótropo y con modelos isótropos empleados en la literatura.

Capítulo 9

Conclusiones y trabajo futuro

9.1 Conclusiones

El principal objetivo de este proyecto era crear un modelo capaz de predecir de forma realista el fenómeno de la compresión no homogénea en las pilas de combustible PEM. Para ello, la metodología ha consistido en:

- **Se han buscado propiedades mecánicas ortótropas para la capa porosa.** Este proceso ha sido especialmente laborioso, ya que en la literatura abierta se ha encontrado un gran vacío al respecto. Las propiedades presentadas por los investigadores muestran un comportamiento no lineal del material en la dirección perpendicular a su plano. Para considerar la evolución seguida por el módulo elástico en nuestro modelo numérico se han realizado distintos ajustes, observándose tres regiones diferentes. Una etapa inicial de endurecimiento donde el módulo elástico es muy pequeño, una región central donde permanece constante y una zona final en la que el módulo comienza a crecer de nuevo.
- **Se ha implementado un modelo en el código de elementos finitos *Abaqus*.** La modelización del fenómeno ha sido especialmente complicada por las peculiares propiedades mecánicas anteriores. Su incorporación al modelo se ha hecho a través la subrutina UMAT de *Abaqus*. Así mismo, el resto de consideraciones que se suelen emplear para modelizar el problema tratado, se han implementado de forma justificada.
- **Se ha validado el modelo implementado en el código de elementos finitos *Abaqus*.** El proceso de validación, al igual que el de búsqueda de propiedades ha sido también complicado, tanto por la carencia de estudios donde se emplean propiedades ortótropas como por la falta de resultados estructurales en las publicaciones sobre pilas de combustible. Al final, se han encontrado tres artículos, que nos han permitido validar nuestro modelo tanto con resultados numéricos como experimentales.
- **Se han obtenido campos de porosidades y difusividades.** Una vez validado el modelo, se han determinado los campos de porosidades que resultan en el GDL tras la aplicación de la compresión no homogénea de ensamblaje. Así mismo, a través de la corrección de *Bruggemann* se ha podido medir la influencia que provocan estos

cambios de porosidades en las difusividades de las especies, comprobándose que el efecto se amplifica.

- **Se ha analizado paramétricamente el problema.** Una vez evaluados los efectos generales que provoca la compresión no homogénea, se ha analizado la influencia de la geometría, las propiedades mecánicas y el modelo constitutivo asumido para el material de la capa porosa. Los parámetros con mayor interés han resultado ser el espesor y el modelo mecánico. Al reducir el espesor, se observa que los efectos del borde del plato bipolar quedan más confinados, permaneciendo una mayor parte del canal a una porosidad elevada. En cuanto al comportamiento del material, se aprecia que el modelo isótropo produce una sobreestimación de las porosidades en la zona del canal y una mayor intrusión en comparación con el ortótropo no lineal.

9.2 Trabajo futuro

Tomando como partida el trabajo realizado en el proyecto, las posibilidades para poder seguir investigando y mejorando el modelo son cuantiosas. A continuación se exponen algunas, junto con los artículos que se han encontrado en la literatura abierta sobre estas temáticas:

- **Evaluar el efecto que produce la compresión no homogénea en el rendimiento de una pila PEM** [5] [6] [8] [9] [11] [12] [31] [32] [33] [34] [35]. Una aplicación inmediata de los campos de difusividades que se pueden obtener con el modelo implementado es su utilización para medir las pérdidas que se producen en el rendimiento de la pila. En este caso, sería necesaria la construcción de un modelo fluido-energético capaz de simular el comportamiento de una pila de combustible.
- **Añadir al modelo implementado los efectos higo-térmicos de la membrana** [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29] [30]. El modelo actual se puede completar teniendo en cuenta la hinchazón que experimenta la membrana por las condiciones de humedad y temperatura de funcionamiento habituales de las pilas PEM. La incorporación de la membrana, haría también necesaria la búsqueda de sus propiedades mecánicas.
- **Estimar la resistencia de contacto entre el plato bipolar y la capa porosa** [10] [37] [38]. En la literatura se pueden encontrar distintas correlaciones empíricas que relacionan la presión entre estos componentes con la resistencia de contacto. Por tanto, examinando la forma de trabajar que emplean los autores, con el propio modelo de este proyecto se podría llegar a estimar su valor.
- **Evaluar el efecto que provoca la intrusión en los requerimientos de potencia parásita** [18] [36]. Tomando como partida las medidas de la intrusión que se pueden obtener en el modelo propuesto, es posible investigar numéricamente las consecuencias que provoca este fenómeno en el normal funcionamiento de una pila.

Apéndice A

Subrutina UMAT (TGP-H-060)

```
SUBROUTINE UMAT(STRESS,STATEV,DDSDDE,SSE,SPD,SCD,
1 RPL,DDSDDT,DRPLDE,DRPLDT,
2 STRAN,DSTRAN,TIME,DTIME,TEMP,DTEMP,PREDEF,DPRED,CMNAME,
3 NDI,NSHR,NTENS,NSTATV,PROPS,NPROPS,COORDS,DROT,PNEWDT,
4 CELENT,DFGRD0,DFGRD1,NOEL,NPT,LAYER,KSPT,KSTEP,KINC)

INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'

CHARACTER*80 CMNAME
DIMENSION STRESS(NTENS),STATEV(NSTATV),
1 DDSDE(NTENS,NTENS),
2 DDSDDT(NTENS),DRPLDE(NTENS),
3 STRAN(NTENS),DSTRAN(NTENS),TIME(2),PREDEF(1),DPRED(1),
4 PROPS(NPROPS),COORDS(3),DROT(3,3),DFGRD0(3,3),DFGRD1(3,3)

C  DEFINICION DE LAS PROPIEDADES ELASTICAS DEL MATERIAL

E1 =PROPS(1)
E2a=PROPS(2)
E2b=PROPS(3)
E2c=PROPS(4)
E2g=PROPS(5)
E2h=PROPS(6)
E2i=PROPS(7)
Xt1=PROPS(8)
Xt2=PROPS(9)
E3 =PROPS(10)
G12=PROPS(11)

C  IMPLEMENTACION DEL AJUSTE REALIZADO PARA E_y

IF (STRAN(2) .GE. Xt1) THEN

    E2=E2a*STRAN(2)**2+E2b*STRAN(2)+E2c
```

```
ELSE IF ((STRAN(2) .LT. Xt1) .AND.(STRAN(2) .GE.Xt2) ) THEN
```

```
    E2=14.175e6
```

```
ELSE IF (STRAN(2) .LT.Xt2) THEN
```

```
    E2=E2g*STRAN(2)**2+E2h*STRAN(2)+E2i
```

```
END IF
```

C DEFINICION DEL JACOBIANO

```
DO I=1,6
```

```
    DO J=4,4
```

```
        DDSDDDE(I,J)=0.0
```

```
    END DO
```

```
END DO
```

```
DDSDDE(1,1)=E1
```

```
DDSDDE(1,2)=0
```

```
DDSDDE(1,3)=0.
```

```
DDSDDE(2,1)=0.
```

```
DDSDDE(2,2)=E2
```

```
DDSDDE(2,3)=0.
```

```
DDSDDE(3,1)=0.
```

```
DDSDDE(3,2)=0.
```

```
DDSDDE(3,3)=E3
```

```
DDSDDE(4,4)=G12
```

C ACTUALIZACION DE LAS TENSIONES

```
DO I=1,4
```

```
    DO J=1,4
```

```
        STRESS(I)=STRESS(I)+DDSDDE(I,J)*DSTRAN(J)
```

```
    END DO
```

```
END DO
```

```
RETURN
```

```
END
```

Bibliografía

Referencias citadas

- [1] T.S. Zhao, K-D. Kreuer, Trung Van Nguyen. *Advances in Fuel Cells*. Volúmen 1. Gran Bretaña: Elsevier, 2007
- [2] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz. *Fuel cell fundamentals*. EE.UU.: John Wiley and sons, Inc., 2006
- [3] U.S. Department of Energy. *Fuel Cell Handbook*. Séptima edición. EE.UU.: EG and G Technical Services, Inc., 2004
- [4] M. Vera. *Modelización Matemática de una Pila DMFC: Efecto Combinado del Potencial Electrónico y la Geometría de los Canales*. Libro de comunicaciones del III Congreso Nacional de Pilas de Combustible (CONAPPICE), Zaragoza, España, pp. 253-256, 2008
- [5] R. Roshandel, B. Farhanieh, E. Saievar-Iranizad. *The effects of porosity distribution variation on PEM fuel cell performance*. Renewable Energy 30 (2005) 1557-1572
- [6] P.C. Sui, N. Djilali. *Analysis of coupled electron and mass transport in the gas diffusion layer of a PEM fuel cell*. Journal of Power Sources 161 (2006) 294-300
- [7] Iwao Nitta, Tero Hottinen, Olli Himanen, Mikko Mikkola. *Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part I. Experimental*. Journal of Power Sources 171 (2007) 26-36
- [8] Tero Hottinen, Olli Himanen, Suvi Karvonen, Iwao Nitta. *Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part II. Modeling the effect*. Journal of Power Sources 171 (2007) 113-121
- [9] Iwao Nitta. *Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layers*. Disertación doctoral. Finlandia: Universidad de tecnología de Helsinki, 2008
- [10] P. Zhou, C.W. Wu. *Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates*. Journal of Power Sources 159 (2006) 1115-1122
- [11] P. Zhou, C.W. Wu. *Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance*. Journal of Power Sources 170 (2007) 93-100
- [12] P. Zhou, C.W. Wu, G.J. Ma. *Influence of clamping force on the performance of PEMFCs*. Journal of Power Sources 163 (2007) 874-881

- [13] Dongan Liu, Linfa Peng, Xinmin Lai. *Effect of dimensional error of metallic bipolar plate on the GDL pressure distribution in the PEM fuel cell*. International journal of hydrogen energy 34 (2009) 990-997
- [14] J. Kleemann, F. Finsterwalder, W. Tillmetz, *Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers*. J. Power Sources 190 (2009) 92-102
- [15] Mark Mathias, Joerg Roth, Jerry Fleming, Werner Lehnert. *Diffusion media materials and characterisation*. En *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger y Arnold Lamm. Volumen 3: Fuel cell Technology and Applications. 2003 John Wiley and Sons, Ltd
- [16] Toyoaki Matsuura, Megumi Kato, Michio Hori. *Study on metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources 161 (2006) 74-78
- [17] S.G. Kandlikar, Z. Lu, T.Y. Lin, D. Cooke, M. Daino. *Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution*. Article in press Journal of Power Sources (2009)
- [18] Yeh-Hung Lai, Pinkhas A. Rapaport, Chunxin Ji, Vinod Kumar. *Channel intrusion of gas diffusion media and the effect on fuel cell performance*. Journal of Power Sources 184 (2008) 120-128
- [19] Y. Zhou, G. Lin, A.J. Shih, S.J. Hu. *Assembly pressure and membrane swelling in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 192 (2009) 544-551
- [20] Yuanyuan Zhou. *Assembly and performance modeling of proton exchange membrane fuel cells*. Disertación doctoral. EE.UU: Universidad de Michigan, 2009
- [21] Yaliang Tang, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Michael Gilbert, Simon Cleghorn, William B. Johnson. *An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane*. Materials Science and Engineering A 425 (2006) 297-304
- [22] Ahmet Kusoglu, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Simon Cleghorn, William B. Johnson. *Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle*. J. Power Sources 161 (2006) 987-996
- [23] Ahmet Kusoglu, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Simon Cleghorn, William B. Johnson. *Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses*. J. Power Sources 170 (2007) 345-358
- [24] Yongqiang Li. *Experimental studies on the mechanical durability of proton exchange membranes*. Disertación doctoral. EE.UU: Universidad de Virginia, 2008
- [25] Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi, Haroun A.K. Shahad Al-Janabi. *Effect of operating parameters on the hygrothermal stresses in proton exchange membranes of fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4510-4522

- [26] Maher A.R. Sadiq Al-Baghdadi. *A CFD study of hygrothermal stresses distribution in PEM fuel cell during regular cell operation*. Renewable Energy 34 (2009) 674-682
- [27] Daniil Bograchev, Mikael Gueguen, Jean-Claude Grandidier, Serguei Martemianov. *Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell*. International journal of hydrogen energy 33 (2008) 5703-5717
- [28] Daniil Bograchev, Mikael Gueguen, Jean-Claude Grandidier, Serguei Martemianov. *Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells Stresses generated during cell assembly*. Journal of Power Sources 180 (2008) 393-401
- [29] S. Martemianov, M. Gueguen, J.C. Grandidier, D. Bograchev. *Mechanical Effects in PEM Fuel Cell: Application to Modeling of Assembly Procedure*. Journal of Applied Fluid Mechanics, Vol. 2, No. 2, pp. 49-54, 2009
- [30] N. Otmani, A. Morin, S. Di Iorio, L. Rouillon, G. Delette, J.-F. Blachot, G. Gebel, S. Besse. *Stresses in Nafion membranes during fuel cell operation*. CEA, 2008
- [31] Hsin-Sen Chu, Chung Yeh, Falin Chen. *Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources 123 (2003) 1-9
- [32] Wei Sun, Brant A. Peppley, Kunal Karan. *Modeling the influence of GDL and flow-field plate parameters on the reaction distribution in the PEMFC cathode catalyst layer*. Journal of Power Sources 144 (2005) 42-53
- [33] R. Roshandel, B. Farhanieh. *The effects of non-uniform distribution of catalyst loading on polymer electrolyte membrane fuel cell performance*. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4424-4437
- [34] Ugur Pasaogullari, Partha P. Mukherjee, Chao-Yang Wang, Ken S. Chen. *Anisotropic Heat and Water Transport in a PEFC Cathode Gas Diffusion Layer*. Journal of The Electrochemical Society, 154 (8) B823-B834 (2007)
- [35] Z.Y. Su, C.T. Liu, H.P. Chang, C.H. Li, K.J. Huang, P.C. Sui. *A numerical investigation of the effects of compression force on PEM fuel cell performance*. Journal of Power Sources 183 (2008) 182-192
- [36] Suman Basu, Jun Li, Chao-Yang Wang. *Two-phase flow and maldistribution in gas channels of a polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Power Sources 187 (2009) 431-443
- [37] Lianhong Zhang, Ying Liu, Haimin Song, Shuxin Wang, Yuanyuan Zhou, S. Jack Hu. *Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 162 (2006) 1165-1171
- [38] Xinmin Lai, Dong'an Liu, Linfa Peng, Jun Ni. *A mechanical-electrical finite element method model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 182 (2008) 153-159
- [39] <http://www.fuelcells.org/>

- [40] <http://www.ualberta.ca/> (Universidad de Alberta, Canadá)
- [41] <http://www.energy.gov/> (Departamento de energía de EE.UU.)
- [42] <http://www.cornell.edu/> (Universidad Cornell, EE.UU.)

Otras referencias consultadas

- [43] Simulia. *ABAQUS Analysis Users Manual*
- [44] O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor. *Solid Mechanics*. En *The Finite Element Method*. Volúmen 2. Quinta edición. Inglaterra: Butterworth-Heinemann, 2000
- [45] Product Information, Toray Industries, Inc. Toray carbon fiber paper TGP-H
- [46] Product Information, Sigracet Industries, Inc. GDL 10 Series Gas Diffusion Layer
- [47] Sylvie Escribano, Jean-François Blachot, Jérémy Ethève, Arnaud Morin, Renaut Mosdale. *Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties*. Journal of Power Sources 156 (2006) 8-13
- [48] Dra. Loreto Daza Bertrand. *Componentes PEMFC*. Hidrógeno y pilas de combustible: Estado actual y perspectivas inmediatas. España: Cátedra Rafael Mariño de nuevas tecnologías energéticas (Universidad de Comillas ICAI-ICADE), 2007
- [49] José Román Ganzer. *Pilas de combustible PEM de alta temperatura*. Informe de vigilancia tecnológica. España: Ministerio de defensa, 2008
- [50] J.G. Pharoah. *On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 144 (2005) 77-82
- [51] J.G. Pharoah, K. Karan, W. Sun. *On effective transport coefficients in PEM fuel cell electrodes: Anisotropy of the porous transport layers*. Journal of Power Sources 161 (2006) 214-224
- [52] Ying Shi, Jinsheng Xiao, Mu Pana, Runzhang Yuan. *A fractal permeability model for the gas diffusion layer of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 160 (2006) 277-283
- [53] Jeff T. Gostick, Michael W. Fowler, Mark D. Pritzker, Marios A. Ioannidis, Leya M. Behra. *In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers*. Journal of Power Sources 162 (2006) 228-238
- [54] David J. Brodrecht, Simon Liu, Nedjib Djilali. *Finite element analysis of a fuel cell membrane-electrode assembly under compression*. Proceedings of the International Green Energy, Conference 12-16 June 2005, Waterloo, Ontario, Canadá
- [55] Chao-Yang Wang. *Fundamental Models for Fuel Cell Engineering*. Chem. Rev. 2004, 104, 4727-4766

- [56] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench. *A design tool for predicting the capillary transport characteristics of fuel cell diffusion media using an artificial neural network.* Journal of Power Sources 176 (2008) 191-199
- [57] Tero Hottinen, Olli Himanen. *PEMFC temperature distribution caused by inhomogeneous compression of GDL.* Electrochemistry Communications 9 (2007) 1047-1052
- [58] Woo-kum Lee, Chien-Hsien Ho, J.W. Van Zee, Mahesh Murthy. *The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell.* Journal of Power Sources 84 (1999) 45-51
- [59] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.-A. Hong, I.-H. Oh. *Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs.* Journal of Power Sources 131 (2004) 147-154
- [60] Jiabin Ge, Andrew Higier, Hongtan Liu. *Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance.* Journal of Power Sources 159 (2006) 922-927
- [61] Jui-Hsiang Lin, Wei-Hung Chen, Yen-Ju Su, Tse-Hao Ko. *Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell.* Fuel 87 (2008) 2420-2424
- [62] Chih-Yung Wen., Yu-Sheng Lin, Chien-Heng Lu. *Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack.* Journal of Power Sources 192 (2009) 475-485
- [63] <http://www.cam.ac.uk/> (Universidad de Cambridge, Inglaterra)
- [64] <http://www.appice.es/> (Asociación española de pilas de combustible)